

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
CAMPUS A. C. SIMÕES
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO - FÍSICA

JANIELMA KARINE DOS SANTOS VIEIRA

**EFEITOS DA CODOPAGEM DE YB^{3+} NAS PROPRIEDADES
ESPECTROSCÓPICAS DE VIDROS FOSFATOS DOPADOS COM ER^{3+} PARA
APLICAÇÕES EM TELECOMUNICAÇÕES**

MACEIÓ - AL
2018

JANIELMA KARINE DOS SANTOS VIEIRA

EFEITOS DA CODOPAGEM DE YB^{3+} NAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE
VIDROS FOSFATOS DOPADOS COM ER^{3+} PARA APLICAÇÕES EM
TELECOMUNICAÇÕES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Campus de Maceió, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Dr. Marcos Vinícius dias Vermelho

MACEIÓ
2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário Responsável:

V658e Vieira, Janielma Karine dos Santos.
Efeitos da codopagem de Yb^{3+} nas propriedades espectroscópicas de vidros fosfatos dopados com Er^{3+} para aplicações em telecomunicações / Janielma Karine dos Santos Vieira. – 2018.
107 f.: il. color.

Orientador: Marcos Vinícius Dias Vermelho.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós Graduação em Física. Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 97-103.
Anexos: f. 104-107.

1. Absorção da luz. 2. Luminescência. 3. Amplificadores ópticos. 4. Teoria de Judd-Ofelt (Espectroscopia). I. Título.

CDU: 535.34



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14, Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Efeitos da Codopagem de YB3+ nas Propriedades
Espectroscópicas de Vidros Fosfatos dopados com ER3+
para Aplicações em Telecomunicações”

por

Janielma Karine dos Santos Vieira

A Banca Examinadora composta pelos professores Marcos Vinicius Dias Vermelho (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Wagner Ferreira da Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Emerson de Lima, do Campus Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas consideram a **candidata aprovada com grau “B”**.

Maceió, 5 de Setembro de 2018


Prof. Dr. Marcos Vinicius Dias Vermelho


Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva


Prof. Dr. Emerson de Lima

“Dedico todo o esforço que depositei neste trabalho a minha avó, Maria Gomes (in memoriam), por todo incentivo e ajuda para que isso fosse possível, que foi meu exemplo de caráter, dignidade e luta, o amor que me faz fortalecida até hoje.”

AGRADECIMENTOS

Primeiro a Deus.

Ao meu orientador, Dr. Marcos Vinicius Dias Vermelho, pela grande paciência ao tirar minhas muitas dúvidas, pelos conselhos e motivação que foram de grande valia.

À minha família. Especialmente meus pais, irmão, cunhada e sobrinha, e prima, João, Salete, Santos, Lyvia e Liz, e Raulene, pelo apoio, encorajamento e confiança.

Aos meus colegas e amigos da pós-graduação, em especial a família busca pé, Andressa, Flavia e Elenilda, companheiras de curso e vida, onde tiro minhas amizades para o resto da vida, também a Tasso, Neudes, Ricardo e Samuel que muito me ajudaram no laboratório e na caminhada.

Aos membros da banca examinadora de defesa, professores Dr. Marcos Vinicius Dias Vermelho, Dr. Emerson de Lima e Dr. Wagner Ferreira da Silva.

RESUMO

Neste trabalho investigamos as propriedades espectroscópicas do sistema vítreo PZABP dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Todas as amostras possuem composição $60\text{P}_2\text{O}_5-15\text{ZnO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{BaO}-10\text{PbO}$ em mol %, e foram dopados com 1,0 % em peso com Er_2O_3 e codopadas com Yb_2O_3 com a concentração variando entre 0,0 - 2,5 % em peso, a fim de analisar possíveis mudanças estruturais na matriz. Esses vidros foram produzidos pelo método de fusão/resfriamento. As amostras foram caracterizadas com medidas de absorvância, luminescência e tempo de vida com o objetivo de investigarmos as variações que ocorrem para diversas composições das matrizes. A janela óptica determinada por espectroscopia de absorção está entre 250 e 3000 nm. Os espectros de absorção mostraram que o *Gap* e a energia de Urbach diminuíram à medida que aumentamos a concentração de Yb^{3+} . Este resultado foi atribuído ao aumento da higroscopia da amostra. A análise baseada na teoria de Judd-Ofelt foi feita a partir dos espectros de absorção das bandas individualizadas. A determinação dos parâmetros fenomenológicos, tais como, tempo de vida radiativo, eficiência quântica de luminescência e razão de ramificação, evidenciou também pouca alteração na estrutura cristalina da rede vítrea. A variação dos parâmetros de Judd-Ofelt indicou que o raio médio do íon terra rara ligante diminuiu criando uma redistribuição da densidade eletrônica quando a concentração do íon de Yb^{3+} aumenta. A variação de concentração mostrou para as medidas de densidade uma pequena flutuação, o que já era esperado, devido ao processo de fabricação do vidro. O índice de refração teve um resultado similar, onde o resultado obtido está de acordo com os resultados encontrados na literatura. Uma relação entre o índice de refração e a densidade mostrou que o efeito dominante se deu por meio das mudanças na polarizabilidade. Foi utilizada a espectroscopia de emissão e estudado o tempo de vida da luminescência, onde o observado, é que o mesmo não foi afetado por efeitos da supressão da luminescência por *concentration quenching*. Os resultados obtidos contribuem com pesquisas sobre materiais que podem ser utilizados como meios ativos para amplificação óptica em dispositivos dopados com terras raras.

Palavras-chave: Absorção. Luminescência. Judd-ofelt. Amplificação óptica.

ABSTRACT

In this work we investigated the spectroscopic properties of the PZABP vitreous system doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. All samples have composition 60P2O5-15 ZnO-5Al2O3-10BaO-10PbO in mol%, and were doped with 1.0% by weight with Er_2O_3 and coded with Yb_2O_3 in the concentration ranging from 0.0-2.5% by weight, in order to analyze possible structural changes in the matrix. These glasses were produced by the melting / cooling method. The samples were characterized with measures of absorbance, luminescence and life time in order to investigate the variations that occur for several matrix compositions. The optical window determined by absorption spectroscopy is between 250 and 3000 nm. Absorption spectra showed that the Gap and Urbach energy decreased as we increased the concentration of Yb^{3+} . This result was attributed to the increased hygroscopy of the sample. The analysis based on the Judd-Ofelt theory was made from the absorption spectra of the individualized bands. The determination of the phenomenological parameters, such as radiative life time, luminescence quantum efficiency and branching ratio, also showed little change in the crystal lattice structure. The variation of the Judd-Ofelt parameters indicated that the mean radius of the rare earth ligand ion decreased by creating a redistribution of the electron density when the concentration of the Yb^{3+} ion increases. The concentration variation showed for the density measurements a small fluctuation, which was already expected due to the glass manufacturing process. The refractive index had a similar result, where the result obtained is in agreement with the results found in the literature. A relationship between refractive index and density showed that the dominant effect occurred through changes in polarizability. Emission spectroscopy was used and the luminescence life time was studied, where it was observed that it was not affected by concentration quenching effects of the luminescence suppression. The results obtained contribute with research on materials that can be used as active means for optical amplification in devices doped with rare earths.

Keywords: Absorption. Luminescence. Judd-ofelt. Optic amplification.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	8
2 DESENVOLVIMENTO TEÓRICO	11
2.1 Vidros para fotônica	11
a. Produção de vidros pelo processo fusão/resfriamento	13
b. Tipos de vidro e suas propriedades	14
c. Vidros de fosfato	15
d. Estrutura de vidros fosfato	16
2.2 TERRA RARA	18
a. Os elementos terras raras como dopantes em vidros especiais	18
b. Estrutura eletrônica	23
c. Características espectroscópicas dos íons de Érbio	27
d. Características espectroscópicas dos íons de Itérbio	28
2.3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA	30
2.3.1 Densidade	31
2.3.2 Índice de refração	32
2.3.3 Absorbância /Absorção	33
a. Gap de Energia	35
b. Seção de choque de absorção	37
c. Seção de Choque de Emissão	39
d. Teoria de Judd Ofelt	42
2.3.4 Luminescência	45
2.3.5 Tempo de Vida	46
2.3.6 Hipersensibilidade	47
3 AMPLIFICAÇÃO	49
3.1 Contexto	49
3.2 Tipos de amplificadores ópticos	49
3.3 Amplificadores a fibras ópticas dopadas com terras raras	51
3.3.1 Amplificadores de Fibra Dopada a Érbio	52
3.4 Modelo do Amplificador	53
3.5 Equações de taxa	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1 Preparação da Matriz vítrea PZABP	64
4.2 Determinação da densidade	66

4.3	Índice de refração	69
4.4	Obtenção do espectro de absorção	71
a.	Energia de <i>gap</i> óptico entre as bandas de valência e de condução	78
b.	Seção de choque de absorção.....	82
c.	Seção de Choque de Emissão	83
d.	Teoria de Judd-Ofelt.....	87
4.5	Luminescência	89
4.6	Tempo de Vida	90
4.7	Hipersensibilidade.....	93
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	95
	REFERÊNCIAS	97
	ANEXO	104

1 INTRODUÇÃO

As redes de comunicação óptica convencional, até pouco tempo, só usavam sistemas eletrônicos de regeneração e de controle (AGRAWAL, 2005; GIOZZA, 1991). O desenvolvimento de amplificadores ópticos no final dos anos 80 do século passado teve um impacto tão importante quanto à invenção do laser (ROSOLEM, 2005). Com o crescente uso de sistemas de comunicação óptica, seja pela quantidade de informação enviada ou pelo aumento de usuários, há a necessidade de aumento no desenvolvimento de novos sistemas e componentes (DESURVIRE, 1987).

Tendo em vista que a sociedade nos tempos de hoje precisa ter acesso a um grande volume de informações, que necessita da utilização dos meios de comunicação, como a internet, a procura por sistemas com desempenhos cada vez maiores vem crescendo.

Em relação aos componentes aplicados à comunicação óptica, os usados para a amplificação óptica são de grande importância para aplicações. Dessa forma, surge a necessidade de estudos centrados no aumento da capacidade de sistemas de transmissão melhores para médias e longas (MEARS, 1987).

A fibra óptica, por meio dos amplificadores, tornou-se a melhor alternativa para transmissões de alta capacidade em médio e longo alcance, devido à baixa atenuação experimentada pelo sinal óptico transmitido e ampla largura de banda disponibilizada pela fibra óptica (DESURVIRE, 1987; MEARS, 1987). Porém o que se tem ainda, é que a distância de transmissão dos sistemas de comunicação por fibra óptica, é um tanto limitado, devido as perdas da fibra. Tendo em vista que a tecnologia de transmissão de informação por fibra óptica tem sido a principal alternativa para estender a banda de transmissão, pois preserva algumas características favoráveis, como baixa atenuação do sinal, baixa distorção do sinal, requerimento de baixa potência para funcionamento, entre outros, foi estudado aqui um sistema de comunicação óptica abordando o fato da amplificação do sinal.

Alguns efeitos de amplificação óptica já foram discutidos em outras matrizes, por exemplo, os vidros telurito, tais materiais possuem a segunda e terceira janela de comunicação (em 1300 e 1500 nm) o que os tornam ótimos materiais para amplificação óptica, no entanto, tais vidros podem apresentar conversão ascendente, o que não é interessante no processo (SNOEKS, 1993). Os amplificadores de vidros silicato (ROLLI, 2003) são excelentes, possuem várias propriedades além da facilidade de fabricação, grande estabilidade química, e ainda possui baixa solubilidade para os íons terra rara, no entanto, tais matrizes já foram

bastante exploradas (SAKAMOTO, 2004). Os vidros germanato segundo trabalho de Marmolejo possui ótimos resultados para energia de Urbach bem como Raman e espectroscopia infravermelho (MARMOLEJO, 1998).

Apesar dos sistemas de comunicação estarem em estado bem avançado, tais sistemas ainda têm grande potencialidade a ser desenvolvida. Baesso analisou a interação dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} em vidros silicato (BAESSO, 2000), assim como Epstein, em seu trabalho, e observaram que a combinação de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ é também vantajosa para os vidros já citados (EPSTEIN, 2001), pois tal combinação aumenta a eficiência do sistema, considerando que o Yb^{3+} possui uma seção de choque em 980nm que é aproximadamente uma ordem de magnitude maior que a do Er^{3+} . Além do mais, os íons de Yb^{3+} possuem apenas dois níveis de energia, e por isso não apresentam efeitos que reduzem a eficiência do processo, como os efeitos de conversão ascendente, por exemplo.

Em seu artigo sobre transferência de energia $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ em vidros fosfato, Hwang encontra os coeficientes de transferência de energia e mostra que a eficiência encontrada é superior a 95% para baixa potência de bombeio, tal taxa indicou que vidros fosfato dopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, recentemente desenvolvidos, são excelentes materiais para aplicação com dispositivos ativos (HWANG, 2000). Outro fato está relacionado ao aumento da banda de absorção do sistema devido a interação do Er^{3+} com Yb^{3+} , tendo em vista que a energia absorvida do Yb^{3+} pode ser suficientemente transferida para o Er^{3+} visto por Li (LI, 2004).

Analisando tais fatos, temos que as fibras de vidro fosfato dopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ podem ser desenvolvidas com sucesso como amplificadores de curto alcance de alto ganho. Ou seja, tal sistema melhorado pode desenvolver amplificadores de longo alcance com alto ganho, visto que o processo de transferência de íons é um método eficaz para tecnologia de transmissão de dados.

Com base na ideia proposta acima, essa dissertação de mestrado trata da proposta e análise de amplificadores partindo do estudo das propriedades espectroscópicas. Onde foram investigado o sistema vítreo a base de fosfato dopado com concentração fixa de érbio e codopado com concentrações crescentes de itérbio $x\text{Er}-y\text{Yb}$ com $x = 1\%$ em peso e $y = 0, 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ e $2,5\%$ em peso, com a finalidade de aplicação em amplificação óptica, para tanto foram feitas diversas medidas de espectroscopia óptica. A inserção do érbio e itérbio se deu porque esses elementos emitem nas faixas de frequência utilizadas para transmissão de sinais em telecomunicações. Diante disto, buscou-se caracterizar opticamente a matriz, analisando a influência dos elementos formadores e modificadores, de forma a estudar os efeitos da matriz hospedeira no processo de transferência de energia do itérbio para o érbio.

Dessa forma, além da introdução, tal trabalho apresenta mais três capítulos descritos e após a conclusão.

Para o capítulo um foi reservada a fundamentação teórica, onde é apresentada uma revisão da literatura, fundamentada na discussão sobre os vidros, os terras raras, bem como os conceitos de espectroscopia utilizados, dentre eles, a absorbância, luminescência, foi discutida ainda a teoria de algumas técnicas como índice de refração e densidade, e ainda o método de Judd-Ofelt e análise de hipersensibilidade.

O capítulo dois abordou os fundamentos da teoria sobre amplificadores, da mesma forma que o modelo proposto nesta dissertação.

O capítulo seguinte foi destinado à discussão dos resultados obtidos em cada etapa experimental, como, por exemplo, o comportamento nos resultados da largura de banda e hipersensibilidade, gap de energia bem como o tempo de vida que nos indica se há uma boa probabilidade de inversão de população.

Por fim são apresentadas as conclusões de acordo com os resultados vistos, bem como perspectivas com visão em trabalhos futuros.

2 DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

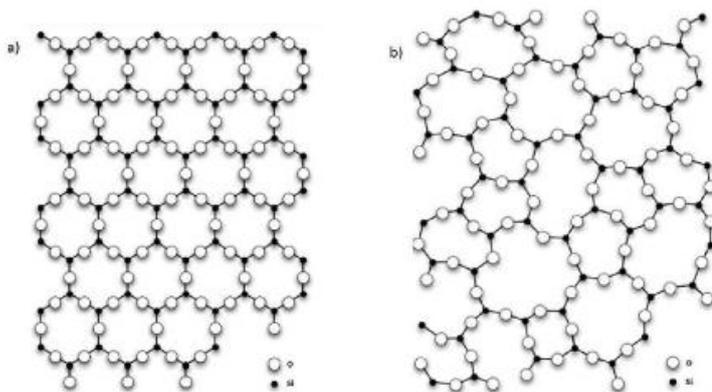
2.1 Vidros para fotônica

Os vidros para fotônica desempenham papel fundamental para o desenvolvimento da fotônica. Muito embora os primeiros materiais vítreos da história tenham sido reportados pelos Fenícios, somente no início do século XX, mais especificamente em 1915, na Universidade de Sheffield na Inglaterra teve início as investigações científicas sobre o tema. A invenção do laser a partir dos anos 60 foi outro fator preponderante para o avanço científico e tecnológico no desenvolvimento de vidros especiais com o prospecto de desenvolvimento de fibras ópticas para telecomunicações (MICHELOTTI, 2011).

Na literatura são encontradas muitas definições para vidro (ALVES, 2001). Levando em consideração conceitos científicos estruturais, não há unanimidade quanto à definição de vidro. Todavia, o que existe em comum em todas as condições encontradas é: “*Um vidro é um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea*”. O estado físico correspondente é o estado vítreo. J. E. Shelby em seu livro *Introduction to Glass Science and Technology*, define um vidro como um sólido amorfo sem organização estrutural de longo alcance, exibindo uma região de transição vítrea (SHELBY, 2005).

Gupta apresenta uma definição baseada em conceitos termodinâmicos. Segundo ele um sólido não cristalino pode ser separado em classes termodinâmicas distintas: vidros e sólidos amorfos. O aspecto termodinâmico mostra que sólidos amorfos seriam sólidos não cristalinos que não exibissem a transição vítrea (GUPTA, 1996). Atualmente temos uma definição mais abrangente de vidros, que foi proposta por Shelby. Segundo ele, um vidro é definido como um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, mostrando uma região de transição vítrea, a qual o arranjo é exibido na figura 1.1. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro (FIGUEIREDO, 2013). Existem várias famílias de vidros, como por exemplo, os óxidos (SCHMID, 2003), os sulfetos (PETIT, 2006), os selenetos (DIMITRIEV, 2001), os teluretos (HODGSON, 2006), os haletoes (POULAIN, 1983), os carbonetos (POTANO, 1999). Estes vidros apresentam características ópticas distintas devido sua composição química. Os trabalhos desenvolvidos nesta dissertação são baseados em vidros óxidos, em particular, vidro óxido a base de fosfato.

Figura 2.1: Representação bidimensional: a) arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal. b) representação da rede do vidro, ausente de simetria e periodicidade.



Fonte: ALVES, 2001.

Os elementos constituintes de vidros óxidos são agrupados em três categorias distintas: formadores, modificadores e intermediários.

Formadores vítreos são compostos por elementos químicos que sozinhos são capazes de formar uma rede tridimensional aleatória, que é a estrutura básica dos vidros. A tendência covalente das ligações do tipo Si-O, Ge-O, P-O, As-O e Sb-O, possibilita esses óxidos a formarem vidros (LIMA, 2014).

Os componentes considerados modificadores são formados pelos cátions que constituem de ligações iônicas com os ânions da rede vítrea. Estes íons modificadores possuem a capacidade de se unir aos átomos de oxigênio ligados a apenas um cátion formador. A inclusão desses elementos modificadores pode alterar algumas propriedades físicas e químicas dos vidros (MARTINS, 2013).

Já os elementos considerados intermediários atuam tanto como modificadores quanto formadores, pois apesar de não formarem estruturas vítreas quando presentes isoladamente, podem entrar na estrutura dos vidros e substituir um formador, como acontece com os cátions Fe^{3+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Zn^{4+} , Sn^{4+} e Ga^{3+} (MARTINS, 2013).

Vidros podem ser produzidos por vários métodos, dentre eles, foi utilizado neste trabalho o processo de formação a partir da fusão de seus componentes em elevadas temperaturas e resfriamento rápido. Este método será apresentado de forma sucinta na subseção a seguir, bem como uma breve explanação sobre os tipos de vidros e suas

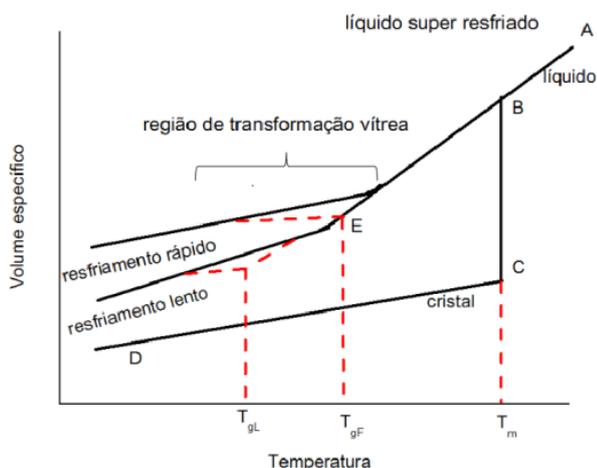
propriedades, finalizando essa seção, será discutido ainda sobre vidros fosfatos, do ponto de vista estrutural.

a. Produção de vidros pelo processo fusão/resfriamento

Tradicionalmente, vidros convencionais são produzidos através do método de fusão/resfriamento. Tal método consiste na fusão de uma mistura estequiométrica dos materiais de partida, normalmente em altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do fundido (MALLO, 2013).

Na caracterização ou obtenção dos vidros, a temperatura de transição vítrea é um parâmetro de fundamental importância para sua classificação. Para descrever o processo de fabricação partimos da figura 1.2 que mostra a relação entre temperatura do composto e seu volume específico. A mistura estequiométrica dos componentes do vidro é aquecida até tornar-se um material no estado líquido. Este corresponde ao ponto em uma temperatura (A) muito acima de sua temperatura de fusão T_m , conforme mostrado na figura 1.2. Resfriando-se lentamente e gradualmente um material fundido, acontece uma redução progressiva do volume específico (trecho A-B), até que atinja um estado de equilíbrio no qual sólido e líquido passam a coexistir. A esta temperatura dá-se o nome temperatura de fusão, onde existe uma forte redução no volume específico e a temperatura permanece constante enquanto ocorre a transformação líquido-sólido (trecho B-C). Depois desta transformação, uma posterior redução na temperatura implica em uma contínua redução do volume específico (trecho C-D) gerando um sólido cristalino. Por outro lado, se resfriarmos suficientemente rápido (Choque Térmico), não terá tempo para acontecer a cristalização e um material não ordenado será produzido, em um estado metaestável denominado líquido super-resfriado (trecho B-E) (ROHLING, 2004).

Figura 2.2: Definição da temperatura vítrea.



Fonte: Autor desta dissertação, 2017, baseado em COSTA, 2014.

O decréscimo da temperatura resulta em aumento contínuo da viscosidade do material fundido impedindo a organização estrutural conforme visto no sólido cristalino. Em tal processo, o volume específico varia linearmente até a temperatura T_{gF} (Temperatura de transição vítrea), determinada a partir da extrapolação das retas do volume específico em função da temperatura, na região de transformação vítrea. Como T_{gF} é dependente do processo de aquecimento, esse parâmetro não é especificado como uma propriedade intrínseca do vidro. A temperatura fictícia T_{gL} , definida pela extrapolação da curva suave do volume específico na região de transformação vítrea, é usada para diferenciar os métodos de resfriamento caracterizando vidros com menor volume específico conforme o resfriamento é mais lento (COSTA 2014).

b. Tipos de vidro e suas propriedades

Sabemos que a absorção de energia da matriz na região do infravermelho é disposta pela frequência de vibração das ligações cátions-ânions (ROHLING, 2004).

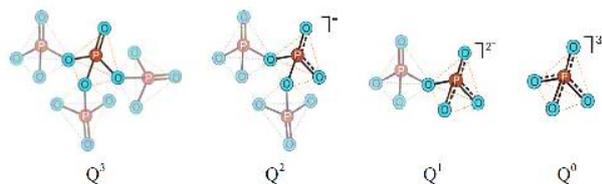
Para a investigação estrutural de vidros, as técnicas de espectroscopia infravermelho e Raman são bastante usadas, tendo em vista que os mesmos fazem uso da radiação eletromagnética para sondar excitações fundamentais, como por exemplo, fônons. Os dados provenientes de ambas as técnicas fornecem informações complementares que estão geralmente associadas a determinadas espécies químicas ou estruturais, tendo em vista que

ambas analisam as frequências vibracionais do material, sendo técnicas diferentes devido suas regras de seleção, isso pode ser observado a partir da construção do espectro vibracional de uma determinada molécula, onde a mesma possui um conjunto de picos estreitos distintos, sendo que nem todos aparecem em ambos os espectros (RAO, 2002).

c. Vidros de fosfato

Atualmente, se tem dado especial atenção para vidros multicomponentes à base de fosfato devido às suas potencialidades em diversas aplicações em áreas distintas da ciência. Se comparados aos vidros silicatos, os vidros fosfatos apresentam algumas propriedades estruturais e ópticas que os diferenciam para aplicação na indústria. A quantidade de cátions modificadores monovalentes acrescentado na estrutura do vidro fosfato ocasionado alteração significativa na distribuição de ligações duplas entre os oxigênios terminais e o fósforo. Desta forma, vidros fosfato possuem enorme flexibilidade para aplicações, como hospedeiros de íons terras raras pela sua alta capacidade de incorporar grande quantidade de óxidos de metais alcalinos. Além de apresentar excelente transparência óptica, boas estabilidades térmicas e mecânicas, e boa durabilidade química na presença de óxidos intermediários e modificadores de rede, e muitas outras aplicações (LIMA, 2014). Do ponto de vista de orbitais moleculares da química, os primordiais formadores de rede em sistemas não cristalinos de fosfatos, assim como sistemas cristalinos, são tetraedros de PO_4 resultantes da hibridização sp^3 dos elétrons de valência do fósforo ($3s^2 3p^3$). Um dos elétrons $3p^3$ do fósforo é promovido ao orbital $3d$ e então forma uma ligação do tipo π muito forte com os elétrons $2d$ do oxigênio. O fosfato pode mostrar quatro unidades tetraédricas distintas, indicadas na figura 2.3, dependendo da quantidade de modificadores de rede (tais como Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , etc), capazes de promover a ruptura da cadeia P–O–P (GONÇALVES, 2014)

Figura 2.3: Tetraedros representativos de grupos fosfato.



Fonte: GONÇALVES, 2014.

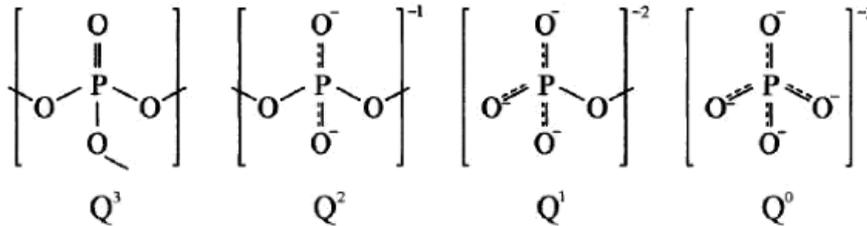
d. Estrutura de vidros fosfato

Define-se fosfato como composto onde cada átomo de fósforo é sitiado por quatro átomos de oxigênio posicionados nos vértices de um tetraedro. Da mesma forma que os vidros constituídos apenas por fosfato, as composições binárias e de maior complexidade apresentam estruturas fundamentais com coordenação tetraédrica. Os vidros fosfatos, da mesma maneira que os silicatos se encontram na forma tetraédrica, a diferença é que o fósforo apresenta três ligações simples (denominadas pontes), que se ligam a outras unidades em uma ligação dupla, com um átomo de oxigênio (denominada “não ponte”) (MARTINS, 2013).

Os tetraedros podem se conectar um ao outro, compartilhando os átomos de oxigênios. Temos uma ramificação quando três átomos de oxigênio do tetraedro são divididos com grupos tetraedros vizinhos. Os grupos centrais dos tetraedros são formados quando dois átomos de oxigênio são divididos com grupos tetraedros vizinhos, sendo um com carga negativa contornada por um cátion ou ligado a um éster. Os grupos terminais dos tetraedros, temos a formação quando um átomo de oxigênio do tetraedro é dividido com um grupo tetraedro vizinho e dois átomos com carga negativa ou ligados a um éster (MARTINS, 2013).

A parte estrutural dos vidros fosfatos em geral é descrita pela notação $Q^{[n]}$, que mostra as unidades estruturais básicas formadas pelo tetraedro de forma bidimensional, conforme mostrado na figura 2.4, onde $n = 0, 1, 2,$ e 3 representa o número de átomos de oxigênio que compartilham átomos de fósforo por tetraedro. Assim, os vidros fosfatos podem receber quatro diferentes denominações dependendo da quantidade de ligações simples oxigênio-fósforo. Se os três átomos de oxigênio ligados por meio de ligações simples a um átomo de fósforo estiverem ligados a outros átomos de fósforo, o vidro é denominado ultra fosfato (Q^3). Neste caso, em que predominam cadeias tridimensionais interconectadas resultam em vidros altamente higroscópicos. Se um dos átomos de oxigênio estiver ligado a um modificador, recebendo o nome de oxigênio terminal e restando dois átomos de oxigênio ligado ao fósforo, o vidro é denominado metafosfato (Q^2). Neste caso observa-se longas cadeias lineares ou configurações atômicas em formato de anéis; como resultado imediato há redução do grau de higroscopicidade. No caso de dois átomos de oxigênio ligados a apenas um átomo de fósforo tem-se o pirofosfato (Q^1), proporcionando a formação de dímeros. Por último, se os três átomos de oxigênio estiverem ligados a apenas um átomo de fósforo, tem-se as cadeias denominadas de ortofosfato (Q^0). Esta é representada por grupos 3-isolados (LIMA, 2014).

Figura 2.4: Unidades estruturais básicas formadas por tetraedros $[PO_4]$ nos vidros de fosfato.



Fonte: LIMA, 2014.

Em se tratando das matrizes sólidas hospedeiras para elementos ativos, como os íons terras raras, isto ocorre de maneira generalizada, em meios cristalinos ou amorfos. Tais matrizes hospedeiras precisam ter propriedades ópticas, mecânicas e térmicas otimizadas para que possam vir a servir de base a um dispositivo óptico. Propriedades buscadas incluem dureza, inércia química, ausência de *stress* interno e de variação do índice de refração, e facilidade de fabricação. Os vidros, como sólidos amorfos, fazem parte de uma classe importante de materiais hospedeiros para os íons terras raras. Dentre as principais características se comparada com meios cristalinos está a maior largura de banda das emissões dos íons terras raras em redes hospedeiras vítreas. Isto é uma consequência direta da estrutura sem organização de longo alcance da rede vítrea. Nesta rede cada íon sente a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta um do outro, o que não ocorre num cristal. No caso de aplicação em lasers, as matrizes vítreas apresentam um limiar de operação mais alto do que as matrizes cristalinas. De forma que, em sólidos amorfos como a linha é mais larga se tem um aumento no valor do limiar de amplificação, favorecendo assim a possibilidade de amplificar pulsos de luz mais curtos. Em contrapartida, os vidros têm condutividade térmica muito menor que os hospedeiros cristalinos devido ao aumento do processo de dispersão por fônons, o que leva a efeitos intensos de lente térmica e distorção óptica, quando operados em níveis altos de potência (LIMA, 2014).

Na próxima seção serão discutidos os elementos terras raras, como elementos dopantes para vidros estudados nessa seção, será apresentado sua estrutura eletrônica, bem como características espectroscópicas dos íons de Érbio e Itérbio.

2.2 TERRA RARA

a. Os elementos terras raras como dopantes em vidros especiais

O termo “Terra Rara”, não está relacionado ao fato desses elementos químicos serem escassos na natureza. Na realidade, o nome terra rara teve origem na história da descoberta desses elementos, onde os mesmos, nunca foram vistos na forma pura na crosta terrestre, e devido ao fato dos primeiros elementos obtidos serem na forma de óxidos, foram chamados de “terras” (como eram chamados antigamente os óxidos de metais) e o termo “raras” é uma consequência da dificuldade em separá-los quimicamente dos diversos minerais que os contém. Foi apenas a partir da década de 50 do século XX que se conseguiu obter técnicas de separação destes elementos tornando-os suficientemente puros, e com isso foi possível realizar uma pesquisa básica para a determinação de suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas (SANTOS, 2012).

Os elementos terras-raras correspondem à série dos lantanídeos, com número atômico entre 57 e 71, incluindo o escândio (número atômico 21) e o ítrio (número atômico 39). Um atributo de grande importância de tais elementos é a formação de seus estados de oxidação. Em sua maioria, são trivalentes, e suas propriedades espectroscópicas, assim como a posição de seus picos de absorção, provêm de suas configurações eletrônicas, que para os íons TR é dada por $[Xe] 4f^n$, com n variando de 0 a 14 na série do lantânio ao lutécio, onde $[Xe]$ representa a configuração eletrônica do Xenônio. Os terras raras possuem configuração formada pelo gás xenônio opticamente inativo, apenas, com dois ou três elétrons mais externos ($6s^2$ ou $5d6s^2$), seguido do preenchimento gradual da camada $4f$. Somente o Cério (Ce), Gadolínio (Gd) e Lutécio (Lu) tem um elétron na camada $5d$. Para os demais o deslocamento do elétron $5d$ para o nível $4f$ é mais favorável. Já os elementos Yb e Lu são os únicos que possuem a camada $4f$ completa. A distribuição eletrônica dos elementos terras rara está apresentada na tabela 2.1, em que: $[Ar] = 1s^2 2s^2 3s^2 3p^6$, $[Kr] = 1s^2 2s^2 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$, e $[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ (MELLO, 2013).

Tabela 2.1: Configuração eletrônica dos terras raras.

Elemento	Configuração eletrônica
La (57)	$[\text{Xe}]6s^25d^1$
Ce (58)	$[\text{Xe}]6s^24f^2$
Pr (59)	$[\text{Xe}]6s^24f^3$
Nd (60)	$[\text{Xe}]6s^24f^4$
Pm (61)	$[\text{Xe}]6s^24f^5$
Sm (62)	$[\text{Xe}]6s^24f^6$
Eu (63)	$[\text{Xe}]6s^24f^7$
Gd (64)	$[\text{Xe}]6s^24f^75d^1$
Tb (65)	$[\text{Xe}]6s^24f^9$
Dy (66)	$[\text{Xe}]6s^24f^{10}$
Ho (67)	$[\text{Xe}]6s^24f^{11}$
Er (68)	$[\text{Xe}]6s^24f^{12}$
Tm (69)	$[\text{Xe}]6s^24f^{13}$
Yb (70)	$[\text{Xe}]6s^24f^{14}$

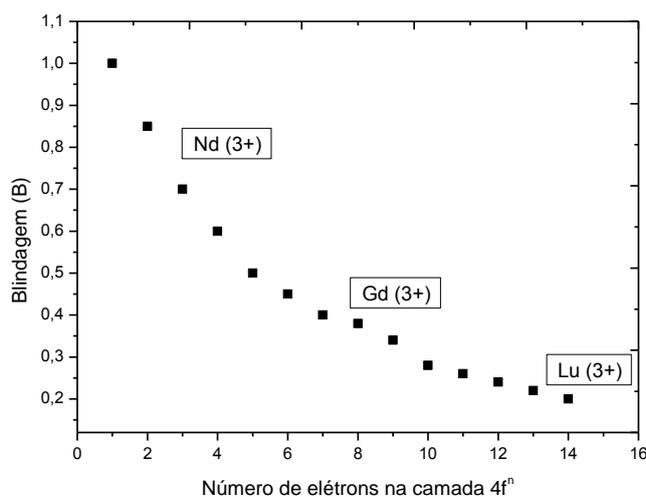
Fonte: Autor dessa dissertação baseado em DOMINGUES, 2013.

Exceto os elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos os demais apresentam a camada $4f$ incompleta. Além disto, o aumento no número de elétrons proporciona um aumento significativo na interação elétron núcleo resultando na diminuição do raio atômico, sendo esse efeito chamado de “contração lantanídea”. Partindo do ponto de vista óptico podemos considerar que essa é a propriedade de maior importância dos elementos terras-raras, e por isso, tal camada apresenta uma forte blindagem pelas camadas mais externas $5d$ e $6s$, e isso acarreta numa pequena influência do campo cristalino da matriz e podem ser tratados, em primeira aproximação, como colóides ou íons livres no vidro, onde o íon está inserido, temos ainda que, e essa dependência radial é distinta se comparada aos orbitais $6s$, $5p$ e $5s$. Outro fato é que devido às camadas externas totalmente preenchidas, estes elementos não apresentam muita diferença do ponto de vista químico. Entretanto este efeito de blindagem tem importância na caracterização das propriedades físicas, por exemplo, na formação das estruturas cristalinas, nas propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento dos elétrons da camada $4f$ e principalmente nas propriedades ópticas (COSTA, 2014).

A blindagem também é responsável por outro aspecto significativo desses íons, e tal aspecto está no fato de que as transições que ocorrem na camada $4f$ tem longos tempos de vida (μs e ms) para os estados excitados, uma vez que as transições entre $4f$ - $4f$ são proibidas, e há uma necessidade da ação do campo cristalino para ocorrer mistura de paridade com configurações de paridade oposta, e isso é uma característica atrativa ao seu uso em escala

industrial na transferência de dados, por exemplo, por cabos de fibra ótica (SENE, 2002). Como já sabemos, a blindagem faz com que os terras raras não sintam significativamente a influência do meio externo, como por exemplo, variações do campo cristalino presente no interior das matrizes. Na figura 2.5 é mostrada a eficiência da blindagem proporcionada pela camada fechada $5s^25p^6$ em função do número de elétrons na camada $4f^n$, é observado que a blindagem se faz mais eficiente à medida que o número de elétrons a serem blindados diminui. Desta forma, quanto menos elétrons estiverem na última camada mais eficiente será a blindagem. A blindagem da camada fechada $5s^25p^6$ confere ao espectro de luminescência dos íons TR características peculiares, tais como linhas finas e bandas estreitas (semelhante ao íon livre) (COSTA, 2014).

Figura 2.5: Fator de blindagem relativo (B), em porcentagem, em função do número de elétrons na camada 4f dos íons terras raras.



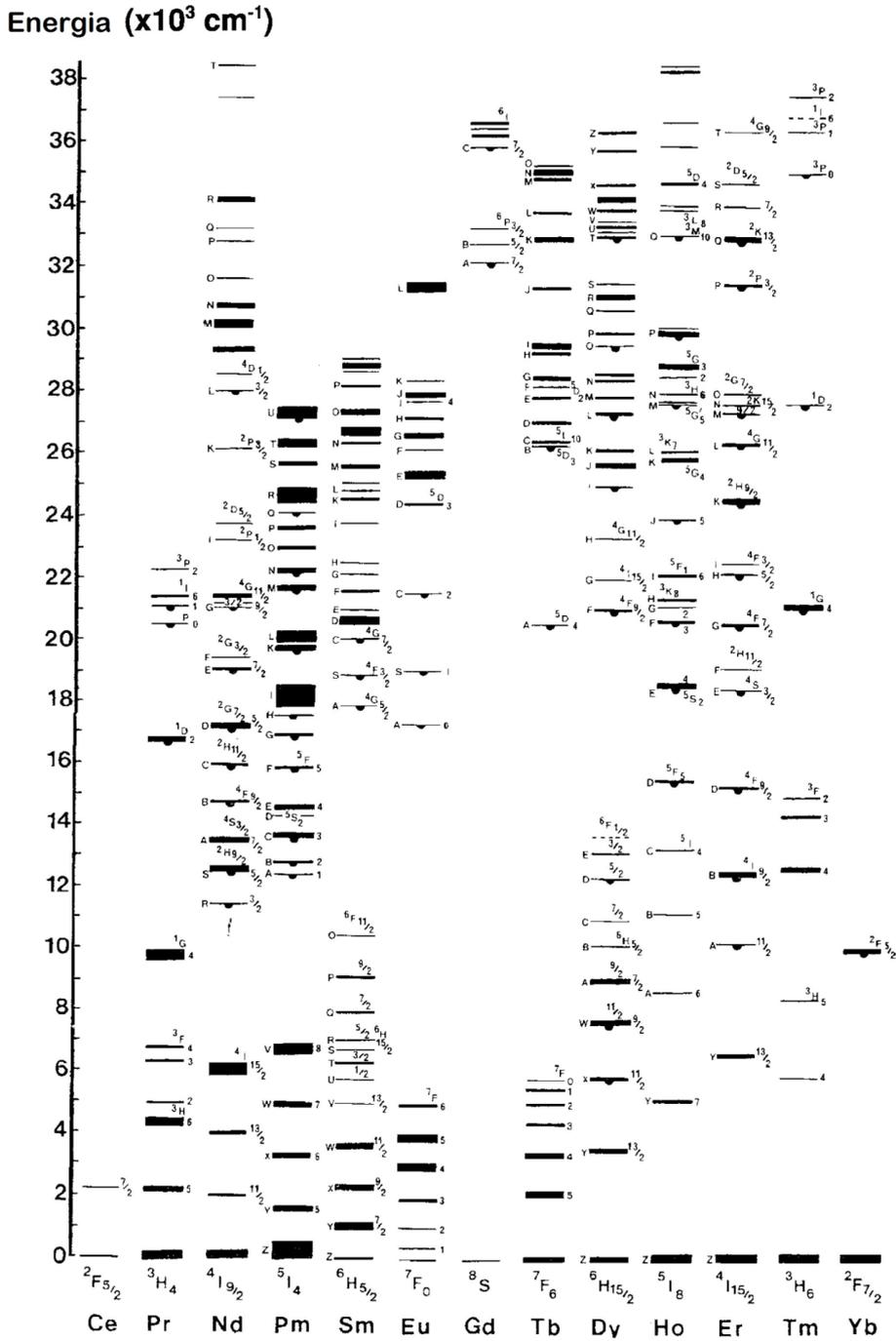
Fonte: MARTINS, 2013.

Em termos de arranjos eletrônicos ideais, a trivalência é perfeitamente coerente em todos os casos, onde há perda dos três elétrons das camadas mais externas $6s$ e $5d$, no entanto, o que acontece na maioria dos terras raras, é que a trivalência em termos desta configuração não é necessariamente esperada, e dessa forma, nos elementos em que o nível $5d$ se encontra desocupado (exceto o cério, o gadolínio, e o lutécio) o estado trivalente engloba a retirada de um elétron em $4f$. Tendo em conta a estabilidade geral do estado tripolitivo, temos que, nestes

casos, um dos elétrons da camada $4f$ se acha com ligação fraca e se comporta quase como um elétron da camada $5d$. Ou seja, a retirada de um elétron da camada $4f$ necessita praticamente da mesma energia que um elétron da camada $5d$. De tal forma que dois elétrons do nível $6s$ e um dos elétrons do nível $4f$ sejam removidos, porém os elétrons dos níveis mais externos $5s$ e $5p$ permanecem inalterados. O restante dos elétrons da camada $4f$ são protegidos parcialmente da perturbação de campos externos. Como exemplo pode ser citado o cério trivalente que perde os três elétrons das camadas mais externas $6s$ e $5d$, e o neodímio trivalente que perde dois elétrons da camada $6s$ e um da camada $4f$ (FERNANDES, 2010).

Abaixo temos o diagrama de níveis de energia parciais dos íons TR^{3+} . É possível observar uma grande quantidade de níveis de energia, isso porque a interação dos elétrons da subcamada $4f$ com os íons vizinhos é fraca, os quais originam absorções e emissões em diferentes comprimentos de onda, e a característica desses espectros são suas linhas estreitas e sem grandes mudanças no perfil quando colocados em diferentes matrizes, esses espectros de absorção e emissão vão ainda da região do ultravioleta até a região do infravermelho (AMARAL, 2010). As transições dos íons TR trivalentes (TR^{3+}) são basicamente de natureza dipolo elétrico, a explicação destas observações experimentais de transições eletrônicas de dipolo elétrico entre estados $4f$ foi dada por B. Judd e G. Ofelt, que consideraram estas transições nos íons terras-raras +3 como por consequência das misturas de estados da configuração $4f^N$, $5d$ e $5g$. Desta forma, foi introduzido o conceito de transição de dipolo elétrico forçado, e assim as transições podem ser explicadas tanto qualitativamente quanto quantitativamente (LIMA, 2014).

Figura 2.6: Diagrama dos níveis de energia para íons terra rara trivalente.



Fonte: DOMINGUES, 2013.

A representação dos níveis de energia da figura 2.6 obedecem às regras de acoplamento Russel-Saunders, onde o momento angular orbital (L), e o momento angular de spin (S) são vetorialmente acoplados, produzindo o momento angular total (J), pela relação $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Dessa forma a designação dos níveis de energia é feita pela notação espectroscópica $^{2S+1}L_J$. A primeira linha é chamada de nível fundamental, que corresponde à energia zero, nela estão os elétrons da camada $4f$. Quando cedemos energia para um íon terra rara, é possível excitar elétrons de um nível mais baixo, ou estado fundamental, para níveis de mais alta energia (COSTA, 2014).

Os elementos terras raras são capazes de apresentar estados de oxidação +2, +3 e +4. Os estados de oxidação +2 e +3 são semelhantes, pois os íons possuem a mesma configuração eletrônica e camada $4f$ incompleta. No entanto, a camada opticamente ativa dos íons divalentes é a mais externa a qual possibilita intensas interações com o meio, fazendo com que ocorram bandas largas e intensas, tanto de emissão quanto de absorção (MELLO, 2013).

Quando estão na forma de íons, os TR em geral possuem valência (+3), que geralmente é similar ao estado de oxidação com maior abundância e mais estável de tais elementos. Porém alguns deles também podem mostrar a configuração divalente e tetravalente. Por exemplo, o cério, além de ser encontrado no estado de oxidação (+3), apresenta-se também como tetrapositivo (+4), bem como o praseodímio e o térbio, que também podem apresentar no estado tetravalente. Já o samário e o európio podem apresentar com o estado de oxidação dispositivo (+2) (FIGUEIREDO, 2013).

b. Estrutura eletrônica

O Hamiltoniano, H , que descreve os níveis de energia de um íon terra rara imerso em uma matriz, levando em consideração as diferentes perturbações que afetam os terras raras, se decompõe como a soma do Hamiltoniano do íon livre e o Hamiltoniano devido à interação de elétrons da camada "ativa" (para o caso de TR, trata-se da camada $4f$) com o campo eletrostático, no qual o TR está inserido (o campo cristalino). De forma que (ROHLING, 2004):

$$H = H_{\text{íon livre}} + H_{\text{campo cristalino}} \quad (2.1)$$

Um tratamento padrão para a Hamiltoniana do íon livre é aplicar a aproximação de campo central, onde o elétron é considerado movendo-se independentemente em um potencial esfericamente simétrico constituído pelo núcleo e pelo potencial médio devido a todos os outros elétrons. As soluções para este problema podem ser separadas em um produto de uma função de onda radial e uma função de onda angular. A solução radial está ligada ao potencial e a simetria esférica certifica que a componente angular seja aproximadamente igual à do átomo de hidrogênio, e pode ser descrita por harmônicos esféricos (ATKINS et. al, 2009).

Ao se falar dos níveis de energia $4f^n$, temos que os mesmos surgem de várias interações eletrônicas e podem ser achados resolvendo-se a equação de Schrödinger dependente do tempo. As interações fracas da camada $4f$ com elétrons de outros íons permitem que o Hamiltoniano de íon livre em um sólido hospedeiro possa ser escrito como a soma de três termos (ROHLING, 2004):

$$H_{ion\ livre} = H_0 + H_c + H_{so} \quad (2.2)$$

onde, H_0 é o Hamiltoniano do campo central, ou de ordem zero, que descreve a interação de um elétron orbitando ao redor do núcleo com o campo simétrico central efetivo de todos os outros elétrons. O termo H_c descreve a interação colombiana da força central dos elétrons da camada $4f$, ele também é responsável pela separação nos estados orbitais eletrônicos $4f$, resultando em um número de estados diferentes com energias caracterizadas pelo número quântico angular (L – momento angular orbital total) e pelo spin (S – spin total), cada elétron f contribui com número quântico orbital igual a 3 e spin $1/2$, em tal representação vemos os distintos níveis de energias ou termos espectrais de um átomo a partir do valor dos números quânticos L e S em um símbolo: $^{2S+1}L_J$. Onde, o número quântico L se designa pelas letras maiúsculas, S, P, D, F, G, H, I, K, etc., que corresponde aos números 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, etc. respectivamente. E H_{so} representa o acoplamento spin-órbita, ou acoplamento Russel-Saunders, que significa o acoplamento entre o momento angular de spin e o momento angular orbital (acoplamento L-S), é frequentemente usado para determinar os estados de energia dos lantanídeos e actinídeos, L e S são acrescentados vetorialmente para formar o momento angular total J , com a adição desse termo, a expressão espectral fica $^{2S+1}L_J$, sendo o expoente $2S+1$ na notação espectroscópica a denominação da multiplicidade. Devido a estas soluções

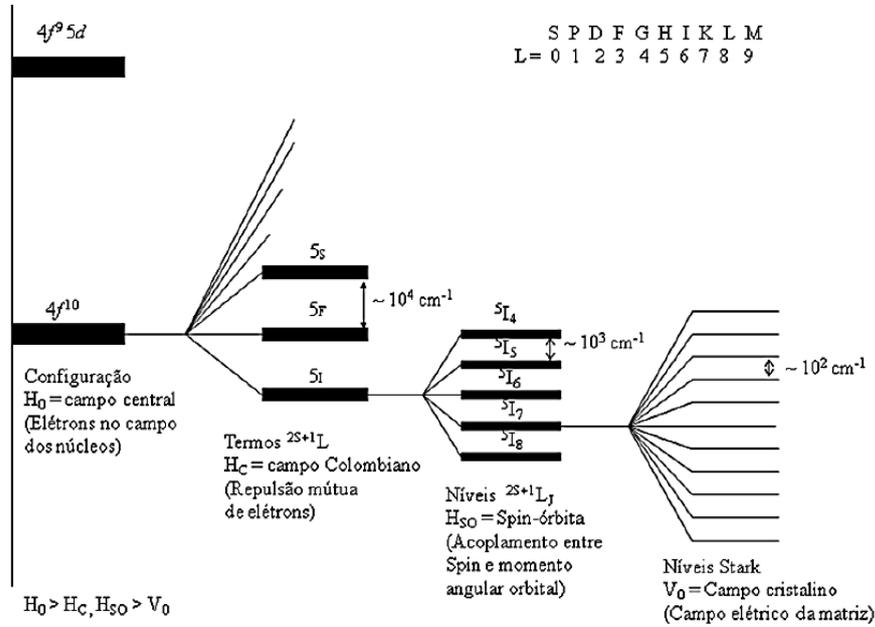
serem construídas por estados hidrogenóides, o momento angular orbital L e o spin total S são “bons” números quânticos (isto é, autovalores exatos da Hamiltoniana) (LIMA, 2014).

A quebra da degenerescência da configuração $4f$ nos íons terras raras é devida a três efeitos. Os dois primeiros efeitos surgem no íon livre e são, o efeito da interação colombiana e o acoplamento spin-órbita. A partir do momento que o íon é introduzido numa matriz sólida acontece o terceiro efeito, que é a interação com o campo cristalino (ou campo ligante no caso de vidros), e pode ser observado na figura 2.7. Sendo que, para cada terra rara vemos um diagrama de energia diferente, com diferentes linhas de absorções e emissões que podem ir desde o UV (Ultravioleta) ao IV (Infravermelho). A posição dos níveis de energia depende tão somente da combinação das diferentes interações, da repulsão Colombiana, do acoplamento spin-órbita e da interação com o campo cristalino. Tais interações resultam numa subdivisão de níveis de energia mostrado na figura 2.7 (FERNANDES, 2010).

Quando se trata da interação eletrostática entre os elétrons f , tem-se a primeira quebra de degenerescência dos níveis de energia. A interação eletrostática é usualmente tratada usando o método de operadores tensoriais de Racah (SILVER, 1976), enquanto a parte radial é tratada a partir das integrais de Slater para as funções de onda de um elétron (KRISHNAN, 2016). Seguindo na sequência dos termos da Hamiltoniana perturbativa temos a interação spin-órbita, a maior das interações magnéticas. O termo da interação spin órbita quebra a degenerescência do momento angular e evidenciando os termos LS em níveis J (SANTOS, 2012).

A partir do momento que são usados como dopantes em matrizes cristalinas, os íons terras raras evidenciam a ação do campo elétrico da vizinhança local da rede cristalina. No entanto, esse campo cristalino da vizinhança provoca apenas pequenas perturbações nas transições internas das camadas $4f^{n-1}$, isso devido à blindagem eletrostática realizada pela camada fechada $5s^2 5p^6$. Por esse motivo a última perturbação sofrida pelo íon terra rara está ligada ao campo cristalino, e é representada pelo Hamiltoniano $H_{campo\ cristalino}$, que mostra a influência do campo elétrico criado pelas cargas que cercam o terra rara (AMARAL, 2010).

Figura 2.7: Desdobramentos dos níveis de energia dos íons terras raras quando esses são submetidos a um campo cristalino.



Fonte: MARTINS, 2013.

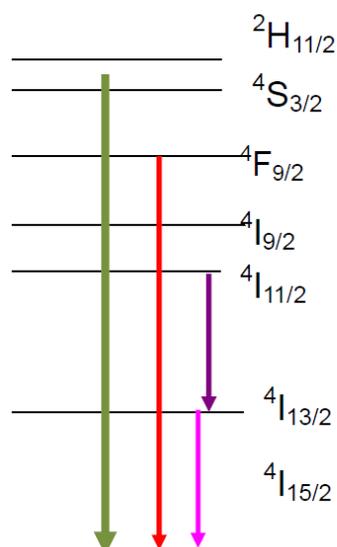
Como visto na figura 2.7, as distâncias típicas entre os subníveis Stark são de aproximadamente 10^2 cm^{-1} enquanto que entre os multipletos é da ordem de 10^4 cm^{-1} . Devido a pequena interação entre os elétrons $4f - 4f$ e a matriz cristalina, os valores para as forças das transições dipolares elétricas entre subníveis de multipletos diferentes são muito baixas (em torno de 10^{-20} cm^2) e como consequência, os níveis da subcamada $4f$ têm tempos de vida relativamente longos (entre μs e ms), como já explicado anteriormente. Tendo em vista que a variação entre os subníveis Stark é tipicamente da ordem do espectro de fônons da matriz cristalina, a temperatura ambiente a ação entre os íons e a rede provoca transições muito rápidas dentro dos multipletos. Esta termalização que ocorre quase que imediata provoca um equilíbrio térmico (local) entre a população do multipletos e a matriz. Tal acoplamento térmico entre os subníveis corrobora sua população constante e nos permite descrever cada multipletos como somente um nível de energia (LIMA, 2014).

Na próxima sessão serão apresentadas algumas características espectroscópicas dos íons de érbio e de itérbio que serão utilizados como dopantes para o vidro estudado nesta dissertação.

c. Características espectroscópicas dos íons de Érbio

Os íons de érbio dispõem do número atômico 68 e sua configuração eletrônica para o átomo neutro é $[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$. É comum encontra-lo em seu estado de oxidação trivalente com configuração, onde o mesmo apresenta sua camada 4f com 11 elétrons. Estes elétrons participam diretamente de suas propriedades físico-químicas, bem como na caracterização de seu estado fundamental, descritas pela interação spin-órbita que é representado pelo acoplamento Russel-Saunders. Da grande variedade de níveis nesta configuração, na figura 1.9 é apresentada algumas das transições mais importantes dentre a faixa de energia de excitação que trabalhamos (ZONETTI, 1999).

Figura 2.8: Diagrama parcial de níveis de energia do íon érbio indicando transições características.



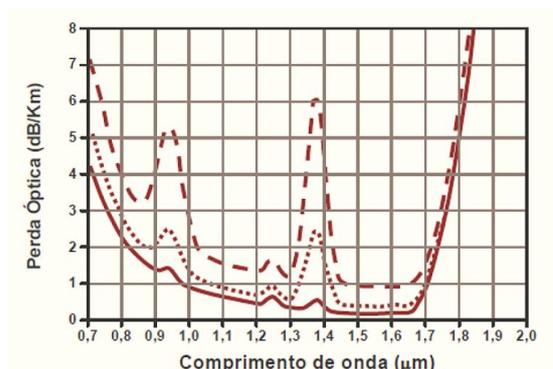
Fonte: GONÇALVES, 2014.

Os íons de érbio apresentam a primeira emissão em torno de 1550 nm que é exaustivamente estudada em uma gama de hospedeiros com aplicações em telecomunicações. Por meio dela foi demonstrado nos anos 80 a possibilidade de se construir amplificadores ópticos de fibra dopadas com érbio (BECKER, 1997). Emissões intensas via conversão ascendente de energia também são observadas numa larga faixa do espectro eletromagnético visível. Na região correspondente ao verde, em torno de 500-550 nm prevalecem as transições

para o estado fundamental: ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e no vermelho ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Estes efeitos têm sido explorados em dispositivos como sensores de temperatura (SANTOS, 2015). Todas estas transições podem ser eficientemente bombeadas por lasers de alta potência e baixo custo em torno de 980 nm (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) (GONÇALVES, 2014).

Outra propriedade importante desse íon terra rara é seu tempo de vida. Este é um parâmetro fundamental para inversão de população, e conseqüentemente a eficiência de processos de amplificação óptica em sistemas de telecomunicações (COSTA, 2014). A figura 2.9 mostra o espectro de absorção e perdas ópticas para vidros silicatos que são a base para as fibras ópticas. Verifica-se um mínimo de perda para o sistema óptico na região de 1550 nm. Região está que corresponde exatamente onde os íons de érbio tem absorção e emissão característica do estado ${}^4I_{13/2}$ (COSTA, 2014).

Figura 2.9: Perda óptica em função do comprimento de onda para vidros silicatos.

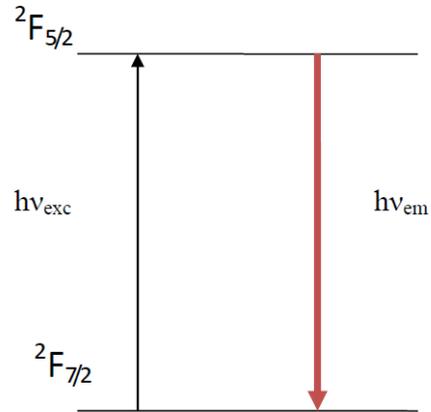


Fonte: COSTA, 2014.

d. Características espectroscópicas dos íons de Itérbio

Os íons de itérbio têm como número atômico 70, no estado de oxidação trivalente possui configuração 4f com 13 elétrons quando inserido em um meio vítreo ou cristalino. Comparado ao diagrama de níveis dos demais terra rara é tido como o mais simples, possuindo apenas um nível de energia ${}^2F_{5/2}$ constituído em apenas dois estados eletrônicos, com suas degenerescências, localizado a uma separação em uma aproximação de 1000 cm^{-1} , como é mostrado na figura 2.10 (GONÇALVES, 2014).

Figura 2.10: Diagrama parcial de níveis de energia do íon Yb^{3+} .



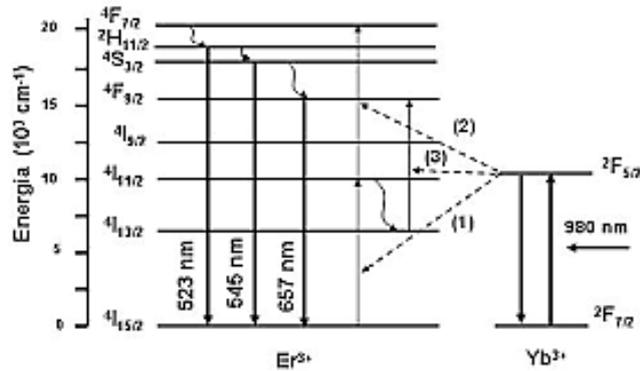
Fonte: GONÇALVES, 2014.

Na figura 2.10, o valor $h\nu_{exc}$ é visto como a energia de excitação do fóton do feixe de bombeio, e $h\nu_{em}$ é visto como a energia média do fóton de emissão. Podemos ver ainda que a figura possui um desdobramento eletrônico nos níveis de energia. Tal fato proporciona ao itérbio ser usado como um sistema laser de quase três níveis. Inclusive nos anos de 1997 foram obtidos em uma matriz vítrea fluoroaluminato fosfato dopada com itérbio em torno de 1040 nm, pulsos de laser da ordem de femtossegundos (PETROV, 1997).

Por possuir uma forte absorção, o íon itérbio é usado para co-dopagem de matérias com Er^{+3} , Pr^{+3} e Ho^{+3} , para aumentar a eficiência de algumas transições através do processo de transferência de energia (ZONETTI, 1999).

Devido sua simples configuração eletrônica e o fato de apresentar uma seção de choque de absorção significativamente mais alta que o érbio em torno de 980 nm, o íon itérbio é frequentemente usado como sensibilizador da energia de excitação, com posterior transferência para o érbio e também para outros terras raras em amostras co-dopadas (GONÇALVES, 2014).

Figura 2.11: Diagrama de níveis de energia do íon $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$.



Fonte: GONÇALVES, 2014.

O nível ${}^2F_{5/2}$ do itérbio possui aproximadamente a mesma energia que o nível ${}^4I_{11/2}$ do érbio, favorecendo dessa forma o processo de transferência de energia e temos ainda que ele também possui um coeficiente de absorção de uma ordem de grandeza maior que o nível ${}^4I_{11/2}$ do érbio (ZONETTI, 1999).

Algumas técnicas fundamentais de espectroscopia óptica utilizadas neste trabalho serão apresentadas a seguir.

2.3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação com a matéria, respaldado na absorção, emissão ou espalhamento da radiação por átomos ou moléculas. Ondas eletromagnéticas se caracterizam por uma frequência (ν) e um comprimento de onda (λ), sendo tais grandezas físicas relacionadas pela equação $\lambda\nu = V$, onde $V = c/n$ é a razão entre a velocidade da luz e o índice de refração de um determinado meio. As ondas eletromagnéticas possuem ainda propriedades de partícula e se comportam como fótons com energia bem definida $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck. Sendo assim, no vácuo, uma radiação eletromagnética de comprimento de onda λ é formada de fótons com energia $E = hc/\lambda$. A maioria dos processos físico-químicos no âmbito microscópico das moléculas é explicado com base na mecânica quântica, ela nos fornece informações a respeito dos estados de energia que uma molécula pode ocupar e os mecanismos dos quais uma molécula pode mudar de um estado de energia para outro. Temos ainda que o estado de uma molécula ou sistema quântico

é definido por meio de uma função de onda ψ que é, em geral, função das coordenadas espaciais e dos spins dos elétrons e núcleos, e dos campos externos. Tal função de onda nos mostra uma distribuição de probabilidade (ATKINS, 2009).

A mecânica quântica nos diz que uma molécula pode apenas ter energias em um conjunto discreto de valores. Estas quantidades são chamadas níveis de energia da molécula. Os níveis principais são mostrados a partir das possíveis distribuições espaciais dos elétrons e são chamados níveis eletrônicos de energia; esses níveis são desdobrados em níveis vibracionais, que apresentam os vários modos de vibração da molécula. Há ainda subdivisões menores chamadas de gases. O nível de mais baixa energia é chamado de estado fundamental e nele as energias eletrônicas e dos movimentos internos têm seus valores mínimos. Os outros estados de energia da molécula são chamados de estados excitados (POWELL, 1998).

Normalmente as moléculas situam-se em seu estado fundamental e, ao sofrerem uma irradiação, estão propensas a serem excitadas até outro nível energético quando a energia da radiação incidente for exatamente à diferença de energia entre os dois níveis. Conseguimos, no entanto excitar a molécula subordinando-a a um campo externo, por exemplo, o campo elétrico da radiação incidente, que interage com as partículas carregadas da molécula. O potencial elétrico externo é capaz de ocasionar uma probabilidade de transição entre os estados da molécula. Tal probabilidade pode ser descrita em função do operador dipolo elétrico da molécula, o qual deve descrever uma distribuição de carga de dada molécula, e também pode descrever a amplitude do campo elétrico oscilante da luz. A amplitude da probabilidade de transição é o momento de dipolo da transição, descrevendo a habilidade da luz em distorcer uma molécula obrigando-a a fazer uma transição para outro estado (HOLLAS, 2004). Na subseção que se segue, será discutido sobre densidade e índice de refração para analisar a parte estrutural da amostra.

2.3.1 Densidade

Para obtermos a densidade de nossas amostras, utilizamos o método de Arquimedes. Este método, sabemos que um fluído em equilíbrio tem ação sobre um monólito (corpo sólido) nele imerso (parcial ou totalmente) com uma determinada força que possui orientação para cima, chamada empuxo, que é aplicada no centro de gravidade do determinado fluído deslocado, que tem intensidade igual à do peso do volume deslocado de fluído (LIMA, 2014).

Podemos encontrar a densidade de um monólito fazendo uma pequena relação entre a massa do monólito e a massa de um volume igual de um líquido. A densidade relativa é um

aspecto de cada monólito e depende de dois fatores, os elementos químicos (composição química) e a forma como estão arrançados os elementos dentro da estrutura (LQES, 2014).

Após algumas considerações e manipulações que detalhadas no anexo 1, foi chegado a seguinte equação:

$$d_m = \left(\frac{m_m}{m_m - m_{ap}} \right) d_f \quad (2.3)$$

A equação acima permite avaliar a densidade do monólito não poroso. Tal equação foi usada na determinação da densidade de nossas amostras, sendo que para tanto, necessitamos ter a massa das amostras, a massa aparente, e a densidade do fluido utilizado (LQES, 2014).

2.3.2 Índice de refração

Quando a luz passa de um meio para outro, sua velocidade aumenta ou diminui devido às diferenças das estruturas atômicas das substâncias ou de suas densidades ópticas ou de seu índice de refração. O índice de refração é uma propriedade física útil na caracterização, ao passar de meio para outro a luz sofre desvio, dependendo da velocidade nos meios, chamamos de índice de refração relativo (n) a grandeza que relaciona tais velocidades, tal grandeza é definida como a razão da velocidade de um determinado meio 1 (v_1) e a velocidade de um outro meio 2 (v_2) (LIMA, 2010).

$$n_{12} = v_1/v_2 \quad (2.4)$$

Se o primeiro meio é o vácuo, o índice de refração é dito absoluto e dado por:

$$n = c/v \quad (2.5)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, que tem como valor aproximadamente 3×10^8 m/s.

Temos que o índice de refração está relacionado ao comprimento de onda, pois a luz com alta frequência (menor λ) tem maior energia ($E=h\nu$) que a luz com baixa frequência distorcendo mais a distribuição eletrônica da molécula portanto depende da espécie

molecular, sendo assim, o índice de refração depende da frequência da luz incidente. O índice de refração é uma grandeza adimensional (LIMA, 2010).

A seguir será discutido um pouco sobre a absorção, esse estudo, será utilizado mais tarde para concluir como os íons se incorporarão na matriz.

2.3.3 Absorbância /Absorção

Absorção está ligada ao processo físico de absorver a luz, sendo ela a quantidade de energia que permanece em um corpo, por outro lado absorbância refere-se à quantificação matemática da mesma. Temos ainda que, em relação à absorbância, a mesma, não se trata apenas de medir a absorção de uma dada amostra, pois parte da luz incidente será dispersa pelas partículas suspensas, e não precisamente absorvida. Absorbância apenas vê o raio de luz transmitido sobre a luz incidente, não exatamente o mecanismo pelo qual a intensidade da luz decresce. Apesar deste fato, absorbância pode ainda ser usada para determinar concentrações de partículas em alguns casos (FIGUEIREDO, 2013).

Absorbância é a capacidade intrínseca dos materiais em absorver radiações em frequência específica. Em espectroscopia, a absorbância (A) é definida como:

$$A_{\lambda} = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.6)$$

onde I corresponde a intensidade da luz transmitida através do meio investigado para comprimento de onda específico λ , e I_0 é a intensidade da luz incidente antes da passagem pela amostra (MELLO, 2013).

Ao absorver um fóton, uma molécula de energia $h\nu = E_2 - E_1$, é excitada de seu nível de energia para um superior, a esse processo dá-se o nome de absorção induzida. A probabilidade de ocorrer tal absorção, é proporcional ao número de fótons de energia $h\nu$ por unidade de volume. Sendo expressa na forma

$$\frac{d}{dt}P_{12} = B_{12}\rho(\nu) \quad (2.7)$$

onde B_{12} é o coeficiente de Einstein para o modelo restrito de absorção induzida e $\rho(\nu)$ é a densidade de energia espectral.

Essa probabilidade também pode ser expressa na forma

$$\frac{d}{dt} P_{21} = B_{21} \rho(\nu) \quad (2.8)$$

sendo B_{21} o coeficiente de Einstein de emissão induzida, isso acontece quando uma transição passa do estado excitado E_2 para o inferior E_1 , tal processo chama-se emissão induzida ou estimulada.

Pode ocorrer ainda de uma molécula no estado excitado E_2 converter espontaneamente sua energia em um fóton emitido $h\nu$, a probabilidade do fóton ser emitido espontaneamente depende da estrutura da molécula e da transição selecionada, sua forma é

$$\frac{d}{dt} P_{21}^{esp} = A_{21} \quad (2.9)$$

onde A_{21} é o coeficiente de Einstein de emissão espontânea (DEMTRÖDER, 2003).

Podemos relacionar os três coeficientes a partir da análise de um campo estacionário, onde a taxa de absorção total $N_1 B_{12} \rho(\nu)$ nos fornece o número de fótons absorvidos e deve ser equivalente a taxa de emissão total $N_2 B_{21} \rho(\nu) + N_2 A_{21}$, escrita da seguinte forma

$$N_2 B_{21} \rho(\nu) + N_2 A_{21} = N_1 B_{12} \rho(\nu) \quad (2.10)$$

Tendo em vista que no equilíbrio térmico a distribuição populacional $N_i (E_i)$ é dada pela distribuição de Boltzmann $N_i = N \frac{g_i}{2} e^{-E_i/kt}$ e levando em consideração o peso estatístico $g_i = 2J_i + 1$ e a função de partição $Z = \sum g_i e^{-E_i/kt}$, chega-se as seguintes relações

$$B_{12} = g_2/g_1 B_{21} \text{ e } A_{21} = 8\pi h^3/c^3 B_{21} \quad (2.11)$$

onde B_{21} mostra que para os níveis $|1\rangle, |2\rangle$ com os pesos estatísticos iguais, a probabilidade de emissão induzida é igual à absorção induzida, e A_{21} nos dá o número de modos e pode ser escrito como $8\pi h A_{21}/n(\nu)^3 = B_{21} h \nu$ o que significa que a emissão espontânea por modo é igual à emissão induzida desencadeada por um fóton (DEMTRÖDER, 2003).

De forma rápida, as próximas subseções apresentarão alguns aspectos da energia de gap, bem como seção de choque de emissão e absorção e algo sobre a teoria de Judd-Ofelt.

a. Gap de Energia

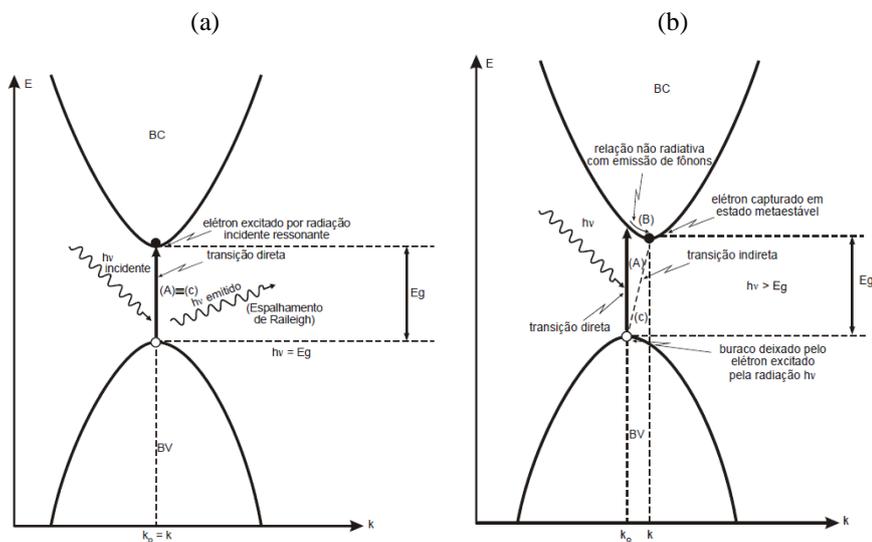
Pela Equação de Schrödinger, ao confinarmos o movimento de elétrons a uma região limitada do espaço, tais elétrons podem ocupar apenas estados discretos de energia, ou seja, energia quantizada. Elétrons de cada átomo em um sólido estão propícios à interação com átomos vizinhos, de forma que quando aproximamos um átomo de outros, os níveis de energia de cada um são levemente perturbados pela presença do vizinho, isso porque o Princípio de Exclusão de Pauli não deixa que ocupem níveis de energia iguais, por outro lado se aproximarmos um grande número de átomos, teremos um grande número de níveis de energia próximos uns dos outros, formando uma "banda de energia" quase contínua no lugar dos discretos níveis de energia que os átomos teriam individualmente (ATKINS, 2009). Então, no geral, temos que os elétrons absorvem uma determinada energia passando da banda de valência para a banda de condução, a "quantidade" de energia fundamental para que o elétron efetue essa transição é chamada de gap de energia (em inglês band gap), ou banda proibida (COELHO, 2014). Em um sólido as energias possíveis dos elétrons estão agrupadas em bandas permitidas separadas por bandas proibidas por causa da periodicidade do potencial criado por íons em sólidos.

Basicamente têm-se dois tipos de transições ópticas que podem ocorrer para o fundo da banda de condução em vidros, a transição direta na qual ocorre a absorção de um fóton e a transição indireta composta por uma transição direta acompanhada de uma interação com fônons, ambas estão mostradas na figura 2.12. Elas envolvem a interação da onda eletromagnética com um elétron na banda de valência que se eleva através do gap para a banda de condução. Entretanto, transição indireta também envolve relaxação não radiativa com emissão de fônons. Uma transição direta isolada ocorre no caso particular de uma transição ressonante, a qual resulta no espalhamento inelástico de Rayleigh onde ocorre a emissão quase simultânea de um fóton de mesma energia à do fóton absorvido (MAHAN, 1966).

As margens das bandas de absorção correspondem à menor diferença de energia $h\nu$ entre as mesmas. No caso das bandas mais simples, em que as superfícies de frequência constante podem ser aproximadas por elipsóides, vale a relação entre a densidade de estados e a diferença entre os níveis de energia $N(E) \propto (E - E_a)^{1/2}$ onde E_a não é necessariamente E_g ,

medido entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. Estes pontos podem não ser verticalmente situados no espaço de configuração k , mas ainda assim é possível observar as transições ópticas correspondentes a $h\nu \approx E_g$, desde que ocorra simultaneamente uma emissão ou absorção de um fônon vibracional. Essas transições são conhecidas como transições indiretas ou assistidas por fônons (MAHAN, 1966).

2.12: Modelo de bandas parabólicas de uma transição direta (a) e indireta (b).



Fonte: Mahan, 1966.

Um exemplo de transição indireta é o efeito Raman, no caso ramo Stokes, em que ocorrem transições inelásticas: por exemplo, absorção de um fóton seguido de uma emissão de um fônon vibracional com posterior emissão de um fóton equivalente à energia do fóton absorvido menos a energia do fônon (MAHAN, 1966).

A fim de melhorar o desempenho de dispositivos baseados em meios materiais dopados com íons terra rara, é necessário conhecer os parâmetros das características espectroscópicas da matriz e do íon dopante terra rara. Dessa forma, a partir do espectro de absorção e emissão é possível determinar o tempo de vida radiativo e a razão de ramificação das transições dos níveis envolvidos através da análise de Judd-Ofelt que será discorrido no próximo capítulo.

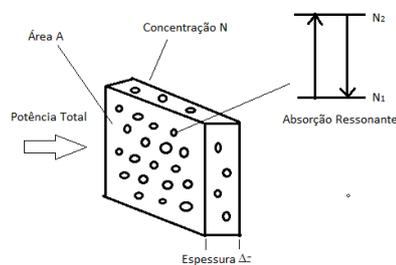
b. Seção de choque de absorção

Um conceito muito usado para descrever transições estimuladas em íons absorventes é a seção de choque de absorção, ela é uma medida para a probabilidade por unidade de comprimento de um processo de absorção. Geralmente é usada para quantificar a probabilidade de certa interação. Em outras palavras, é descrita como a capacidade de uma molécula absorver um fóton de um determinado comprimento de onda. As seções de choque de absorção possuem dimensões de área por átomo, e fornecem uma maneira de expressar a força de transição atômica, ou o tamanho da resposta atômica a um sinal aplicado (SIEGMAN, 1986). Um dos parâmetros cruciais para o desenvolvimento de dispositivos ópticos, em relação à interpretação de dados espectroscópicos, está diretamente ligado aos dados obtidos pela seção de choque.

Suponha que uma dada região possua uma seção de choque e receba um feixe de fótons com uma determinada intensidade I ou potência por unidade de área. Para encontrar o absorvedor ΔP_{abs} , é usado a seção de choque vezes a potência incidente por unidade de área, ou seja, $\Delta P_{abs} = \sigma \cdot (P/A) = \sigma I$ (SIEGMAN, 1986).

Para a obtenção da seção de choque de absorção, a princípio será considerada uma placa de espessura Δz e área A , como na figura abaixo, contendo íons nos níveis N_1 e N_2 para algumas transições. Suponha que cada íon do nível 1 tenha uma seção de choque σ_{12} para absorção de energia e similarmente o nível 2 tenha uma seção de choque σ_{21} para emissão (SIEGMAN, 1986).

Figura 2.13: Representação da seção de choque, com absorção ressonante.



Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

O número de íons no nível 1 é representado por $N_1 A \Delta z$, e área total de absorção $N_1 \sigma_{12} A \Delta z$, assim como no nível 2 teremos a área de emissão representada por $N_2 \sigma_{21} A \Delta z$. Então a potência total absorvida de uma onda incidente distribuída sobre uma área A, será (SIEGMAN, 1986):

$$\Delta P_{abs} = (N_1 \sigma_{12} - N_2 \sigma_{21}) \cdot P \Delta z \quad (2.12)$$

Os valores σ_{12} e σ_{21} são as seções de choque de transição estimulada, na transição $1 \rightarrow 2$. Essas seções de choque possuem dimensões de área por íon, e fornecem uma maneira de expressar a força de uma transição de íons (SIEGMAN, 1986).

A taxa de potência por área é relacionado através da equação:

$$\frac{dP}{dz} = - \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta P_{abs}}{\Delta z} \right) = -(N_1 \sigma_{12} - N_2 \sigma_{21}) \cdot P \quad (2.13)$$

A relação entre as seções de choque em uma transição possivelmente degenerada é dada por $g_1 \sigma_{12} = g_2 \sigma_{21}$, convertendo a equação em unidade de intensidade $I(z)$ e usando a diferença de população ΔN , podemos escrever (SIEGMAN, 1986):

$$\frac{1}{I} \frac{dI}{dz} = -\Delta N_{12} \sigma_{21} = -[(g_2/g_1)N_1 - N_2] \sigma_{21} \quad (2.14)$$

A taxa de decaimento ou crescimento que passa por um meio com íons absorvedores pode ser escrita como $I(z) = I(z_0) \exp[\alpha(z-z_0)]$, que corresponde a relação diferencial (SIEGMAN, 1986):

$$\frac{1}{I} \frac{dI}{dz} = \alpha(w) \quad (2.15)$$

Assim, de uma forma relativamente simples, obtemos o coeficiente de absorção α na transição $1 \rightarrow 2$ em termos da concentração e seção de choque:

$$\alpha(\omega) = \Delta N_{12} \sigma_{21}(\omega) \quad (2.16)$$

Por outro lado a seção de choque é escrita como:

$$\sigma(\omega) = \frac{\alpha(\omega)}{\Delta N} \text{ ou em termos do comprimento de onda } \sigma(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{\Delta N} \quad (2.17)$$

A seção de choque de absorção σ_{abs} é dimensionalmente escrita em cm^{-1} e está intimamente relacionada com o coeficiente de absorção escrito em cm^2 , que já foi discutido anteriormente como foi obtido e suas propriedades, e a concentração de íons em cm^3 . Ela é calculada dependendo dos valores do coeficiente de absorção, onde a absorção ocorre a partir do estado fundamental do íon absorvente. A seguir será discorrido sobre a seção de choque de emissão, outro parâmetro crucial para o desenvolvimento de dispositivos ópticos em relação a análise de interação de íons terra rara.

c. Seção de Choque de Emissão

Existem alguns parâmetros que são capazes de representar a eficiência de interações eletromagnéticas com os íons de terras raras, tais parâmetros são determinados através das seções de choque de absorção e emissão, desta forma, os espectros de absorção e emissão de um terra rara são a marca dos estados de energia dos elétrons interiores 4f. A composição de um vidro gera um determinado efeito do terra rara dopado, destacando o valor da seção choque de absorção, sendo a emissão estimulada a forma das bandas, estes fatores desempenham um papel importante na determinação do desempenho lasers e amplificadores. Temos que quando os íons dopantes individuais ocupam locais muito diferentes no vidro, eles experimentam diferentes interações potenciais. Esta desordem leva a uma distribuição de energias para um determinado componente do nível que produz alargamento não homogêneo dos espectros de emissão e absorção (VERMELHO, 1999).

Várias formas são utilizadas como método convencional para indicar as seções transversais de terras raras, aqui será exposto o usado por nós, à teoria de McCumber, ou o método de reciprocidade, onde tal método possui seus resultados precisos, sendo que apresentam erros em torno apenas de 10-15%, essa precisão pode ser explicada devido ao fato de os pressupostos da teoria serem cumpridos, sendo que a probabilidade de uma transição

não radiativa entre dois grupos de níveis é negligenciável em uma emissão espontânea, e que o tempo necessário para o estabelecimento de uma distribuição térmica é pequeno em comparação com o tempo de vida do receptor, sabemos ainda que tal teoria fornece não só secções transversais absolutos, como também informações espectrais da transição específica (VERMELHO, 1999).

A demonstração do método McCumber, é dado como uma generalização das relações de Einstein para transições eletrônicas, onde as seções de choque de emissão e absorção podem ser associadas pela seguinte relação:

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \cdot \exp\left[\frac{(\varepsilon - h\nu)}{k_B T}\right] \quad (2.18)$$

onde h , k_B e T são, a constante de Planck, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta, tal relação é válida se dentro de cada nível, o tempo necessário para que a população se distribua pelos sub-níveis Stark, de acordo com a lei de Boltzmann, for pequeno se comparado com o tempo de vida do nível (SANTOS, 2010).

Para obtermos a seções de choque de emissão, devemos primeiro obter o potencial de excitação dependente da temperatura, ε , tendo em vista que as seções de choque de emissão e absorção são dimensionadas com respeito a cada um pela temperatura do potencial de excitação ε , que representa a energia livre de líquido necessária para excitar um íon a partir do nível mais baixo para um estado superior mantendo a temperatura inicial T (SANTOS, 2010). Se os dois níveis são envoltos em equilíbrio térmico à temperatura T , o parâmetro representando a energia livre pode ser avaliada por:

$$\left(\frac{N_1}{N_2}\right)_{eq} = \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

Onde N_i representa a população de equilíbrio do i -ésimo nível a uma temperatura T na ausência de bombeamento óptico. A partir do espectro de emissão e tempos de vida para o nível superior, a seção de choque de emissão estimulada experimental é dada por:

$$\frac{1}{\tau_e} = 8\pi n^2 c \int \frac{\sigma_e(\lambda)}{\lambda^4} d\lambda \quad (2.20)$$

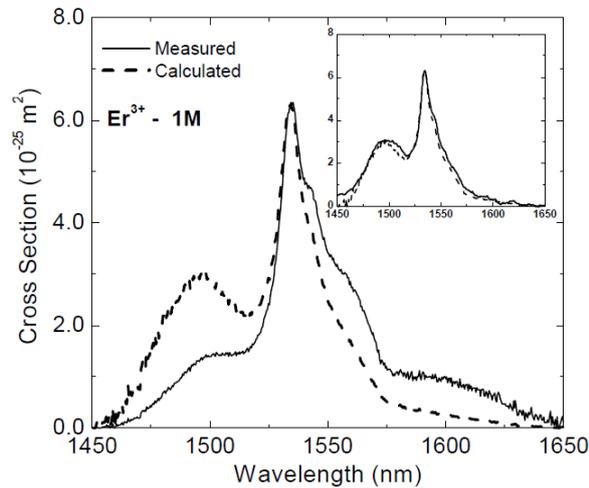
Sendo, τ_e o tempo de vida de emissão espontânea do nível superior, n o índice de refração hospedeiro, e a seção choque de absorção é determinada usando a equação (2.20), se tivermos a posição de todos os componentes e as transições específicas conhecidas, sabendo, que razão entre N_1 e N_2 , para o íon de Er^{3+} , cujos níveis fundamental ($^4I_{15/2}$) e o excitado ($^4I_{13/2}$) se desdobram em múltiplos de Stark, podemos calcular a seção de choque de acordo com (VERMELHO, 1999):

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{1 + \sum_{j=2}^n \exp(-E_{1j}/k_B T)}{\exp(-E_0/k_B T) \cdot \left[1 + \sum_{j=2}^m \exp(-E_{2j}/k_B T) \right]} \quad (2.21)$$

Onde na expressão acima, E_0 é a separação entre o menor componente de cada receptor, ou seja, separação entre os múltiplos Stark de menor energia de cada nível, e E_{ij} é a diferença de energia entre o nível j e o menor componente do nível i . A estrutura eletrônica necessária foi obtida apenas para a medição a baixas temperaturas (VERMELHO, 1999).

Sabemos que é um procedimento relativamente simples para a maioria das situações, a princípio a estrutura eletrônica é simplificada levando em conta os níveis Stark para um determinado receptor. Para temperaturas ambientes, a tendência é uma banda agrupar no nível mais baixo de forma que a seção que se desloque para comprimentos de onda mais curtos e a emissão no sentido de comprimentos de onda mais longos. As medidas demonstram que a separação entre os picos dos espectros de absorção e emissão são geralmente dentro de 5.0 cm^{-1} (1.0 nm). A figura abaixo apresenta a precisão da teoria da McCumber com o uso da aproximação do espectro e a estrutura eletrônica do Er^{3+} para a transição de $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$, calculando a seção de choque de absorção (linha tracejada) a partir da medição da emissão (linha). A inserção mostra o acordo entre a banda de absorção calculada e medida em 1535nm (VERMELHO, 1999).

Figura 2.14: Seção transversal determinada pela teoria McCumber (Absorção calculada - curva a tracejado, e a medição experimental da banda de absorção).



Fonte: VERMELHO, 1999.

Tal teoria permite uma determinação exata das formas de espectro e da magnitude para estimar a emissão espontânea nos modelos de amplificador óptico num regime de operação de baixo sinal (VERMELHO, 1999).

d. Teoria de Judd Ofelt

As funções de onda dos elétrons da camada $4f^n$ possuem por um lado paridade idêntica, e por outro, o operador de dipolo elétrico, por ser ímpar, não liga estados de mesma paridade, devido a esses fatos, estudar as intensidades de transições em íons terra rara possuem certa dificuldade. Os estudos quanto a isso datam de 1937 com Van Vleck, onde o mesmo mencionava a possível identificação de linhas estreitas do espectro dos íons lantanídeos trivalentes provenientes de transições dentro da configuração $4f^n$ de natureza de dipolo elétrico, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. No entanto foram Judd e Ofelt, quando calcularam forças de osciladores intraconfiguracionais, que definiram que as transições $4f^n$ tem natureza em sua maioria de dipolo elétrico forçado e sua dificuldade nas transições surge da mistura entre a camada $4f^n$ e as funções de onda de paridade oposta (FIGUEIREDO, 2013).

A teoria de Judd-Ofelt é uma ferramenta precisa com o objetivo de compreender e quantificar as características espectroscópicas de matérias luminescentes baseados nas transições entre os níveis de energia, com relação aos íons terra rara, fornece uma descrição completa das transições $4f^n$ de dipolo elétrico dos íons lantanídeos que numa primeira aproximação são proibidos, foi proposta por volta de 1962 pelos pesquisadores B.R. Judd e G.S. Ofelt em diferentes trabalhos no qual descrevem um modelo para explicar as transições eletrônicas puras dentro da camada 4f dos materiais terras raras triplamente ionizados, ou seja, propuseram uma teoria para as transições de dipolo elétrico forçado da banda 4f (ROHLING, 2004).

Ultimamente esse modelo é muito usado para encontrar a frequência do oscilador (f) e a probabilidade de emissão espontânea (A) entre transições dos níveis de íons terras raras inseridos em materiais hospedeiros. É um método teórico-experimental que consiste em tornar igual às forças de oscilador experimentais que produzem bandas do espectro de absorção do íon terra rara, com a expressão teórica obtida. O sistema de equações, obtido através deste procedimento, possui o número de equações igual ao número de bandas de absorção existentes. De acordo com o proposto, a aproximação possibilita o cálculo semi-empírico das amplitudes das transições eletrônicas ocorridas entre os estados 4f. No entanto, o desenvolvimento da teoria de Judd-Ofelt requer um árduo trabalho matemático e inúmeras aproximações, e não é enfoque deste trabalho detalhar e apresentar tal teoria, mas apenas usar seus resultados. Dessa maneira, será feito somente uma apresentação dos conceitos fundamentais da mesma (TARELHO, 2001).

Três considerações são à base de tal teoria:

- 1- O íon é considerado imerso num campo elétrico estático produzido pelos íons vizinhos, que é o campo cristalino.
- 2- A interação com a matriz hospedeira é tratada como uma perturbação, aqui é desconsiderado interações entre elétrons de configuração diferente.
- 3- Tratamos o íon isoladamente colocando num campo eletrostático de simetria e intensidade própria, ou seja, os íons próximos são compostos por cargas eletrostáticas fixas.

Devido a tais modelos, temos que os resultados são de caráter teórico, tendo em vista que não consideram efeitos dissipativos como a perda de energia por efeito térmico ou por vibrações da rede na forma de fônons. Todavia por causa do resultado do tempo de vida previsto por esse modelo, de ter a valor máximo para um material dopado com terra rara, se torna de grande importância. De tal forma, podemos obter uma comparação da medida

experimental com a análise teórica, resultado na eficiência quântica do material (AMARAL, 2010).

A força do oscilador para transições do estado fundamental ($|[S, L]J\rangle$) até estados excitados ($|[S', L']J'\rangle$) é obtida a partir das medidas experimentais do coeficiente de absorção α , em função do comprimento de onda λ , pela relação por (VERMELHO, 1999).

$$f^{J-J'}_{exp} [| [S, L]J \rangle, | [S', L']J' \rangle] = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 \lambda^2 N} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (2.22)$$

onde m_e é a massa do elétron, c a velocidade da luz, e é a carga do elétron, N a concentração de íons por cm^3 de dopante inserido na matriz vítrea, e a integral fornece a área sob a curva do coeficiente de absorção óptica para transição $J-J'$ em função da frequência do fóton incidente (VERMELHO, 1999).

Temos ainda que a força do oscilador para transições, pode ser obtido com base nas grandezas conhecidas como parâmetros de Judd e Ofelt, para um determinado íon imerso em uma dada matriz hospedeira, é possível determinar tais parâmetros fenomenológicos Ω_2, Ω_4 e Ω_6 , a partir do espectro de absorção normalizado em seção de choque de absorção, onde pode adquirir as propriedades radiativas das transições dipolares dos íons terra rara e o campo ligante está relacionado com a estrutura local em torno do terra rara, sendo considerado a transição eletrônica através de (VERMELHO, 1999):

$$f^{J-J'}_{cal} [| [S, L]J \rangle, | [S', L']J' \rangle] = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h(J+1)\lambda} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{i=2,4,6} \Omega_i | \langle [S, L]J | U^i | [S', L']J' \rangle |^2 \quad (2.23)$$

Onde n é o índice de refração, J é o momento angular total, S é o momento angular total orbital, h é a constante de Plank e os termos $| \langle [S, L]J | U^i | [S', L']J' \rangle |^2$ são conhecidos como elementos da matriz reduzidos, que foram calculados e tabelados por Carnal et al para cada transição entre níveis dos íons terra rara de maior interesse, e não dependem da matriz hospedeira.

Similarmente, temos a probabilidade de emissão espontânea entre os níveis $I_{13/2}$ e $I_{15/2}$ dada por (VERMELHO, 1999):

$$A(^4I_{15/2}, ^4I_{13/2}) = \frac{64\pi^2 c^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{de} + n^3 S_{dm} \right] \quad (2.24)$$

onde S_{de} e S_{dm} , são as tensões dos osciladores por causa dos dipolos elétricos e magnéticos, sendo $S_{de} = \sum_{i=2,4,6} \Omega_i \left| \left\langle I_{13/2} \left| U^i \right| I_{15/2} \right\rangle \right|^2$ e $S_{dm} = \frac{e^2}{4m_e^2 c^2} \left| \left\langle I_{13/2} \left| L + 2S \right| I_{15/2} \right\rangle \right|^2$. O valor de A é determinado por meio dos parâmetros de Judd e Ofelt Ω_i , sendo uma forma de obter usar o método de mínimos quadrados a partir da semelhança entre força do oscilador experimental e a força do oscilador calculado. Com base em $A(^4I_{15/2}, ^4I_{13/2})$, o tempo de vida radiativo do nível $I_{15/2}$ é achado a partir de (VERMELHO, 1999):

$$\tau_{rad}(^4I_{13/2}) = \frac{1}{A(^4I_{15/2}, ^4I_{13/2})} \quad (2.25)$$

Tal tempo de vida considera exclusivamente processos radiativos, diferente do experimental (τ_{exp}), que conceitua todos os processos possíveis. O vínculo entre os tempos de vida é conhecido como eficiência quântica de fluorescência (η), escrito como (AMARAL, 2010):

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (2.26)$$

Nas seções seguintes serão apresentadas as principais características a cerca da luminescência e tempo de vida, e pra finalizar o capítulo é discutido um pouco sobre a hipersensibilidade.

2.3.4 Luminescência

A luminescência é um fenômeno que está relacionado a perda de energia de uma determinada molécula no estado excitado por emissão de luz, ou seja, que ocorre quando um certo material absorve uma dada energia que é proveniente de algum tipo de fonte excitadora, como por exemplo a radiação, e em seguida emite uma radiação com um comprimento de onda que pode ser igual ou diferente do absorvido. Quando a molécula absorve um fóton de luz, um elétron é promovido do estado fundamental para um estado excitado, por exemplo, acontece então um relaxamento para o nível vibracional fundamental do estado excitado por meio da conversão interna e depois volta para o estado eletrônico fundamental com emissão de luz, em outras palavras, o processo de luminescência está relacionado com transições

eletrônicas em um sistema seguido de emissão de um fóton. A transição eletrônica pode ocorrer entre um nível eletrônico excitado e qualquer outro nível permitido de menor energia. Decorrido um tempo a emissão é contínua (chamado tempo de vida), esta energia absorvida pode ser liberada através de uma emissão radiativa ou não radiativa. A emissão radiativa ocorre quando um sistema absorve radiação eletromagnética e depois de algum tempo (geralmente da ordem de ms) reemite esta radiação, também de natureza eletromagnética. Já o processo de emissão não radiativa acontece quando um sistema absorve radiação e está então é emitida, por exemplo, na forma de energia térmica, gerando calor. Uma propriedade importante é que tal espectro de emissão pode ser observado independente do comprimento de onda de excitação (SOUSA, 2013).

Em relação à fotoluminescência, temos que tal é um processo que nos permite a análise com relação a eficiência de emissão de um íon quando esse é excitado por uma fonte externa de radiação. Essas características permitem determinar experimentalmente quais comprimentos de onda emitirão radiativamente de forma eficiente (NOVAIS, 2015).

2.3.5 Tempo de Vida

Os parâmetros de Judd-Ofelt nos revelam características espectroscópicas ligadas a propriedades radiativas do íon terra rara com contem a matriz hospedeira. Ao determinarmos os valores de Ω_λ , $f^{DE}(J, J')$ e $f^{DM}(J, J')$, podemos obter o valor referente a taxa de decaimento de uma transição radiativa entre dois multipletos. Tomando como partida a transição $A(J, J')$ podemos também obter o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) que é dado pelo somatório de todas as transições radiativas a partir de um nível J através da equação, $\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A(J, J')}$, sendo que

o denominador é a soma das probabilidades de transições para todos os níveis abaixo do nível emissor considerado (NOVAIS, 2015).

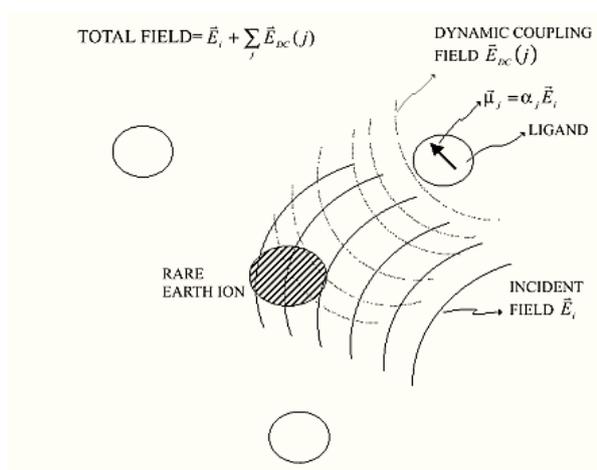
Experimentalmente, o tempo de vida τ , é definido como pelo inverso da constante de velocidade ou taxa do processo envolvido numa relaxação eletrônica (k^{-1}). A análise para os tempos de vida de um determinado estado excitado é grandemente estudado em espectroscopia de luminescência, pois o mesmo pode fornecer informações sobre as reações intermoleculares, tais como, formação de dímeros e excímeros, transferência de energia, distância molecular e até mesmo sobre a difusão rotacional. O tempo de vida demonstra uma janela temporal durante a qual outros processos de estado excitado podem alterar a emissão e

serem detectados. Existem duas formas de se obter o tempo de vida de um dado material, o método pulsado e o harmônico ou de modulação de frequência, neste trabalho usamos os dois métodos. A definição do tempo de vida depende do fenômeno estudado, no nosso caso, o experimento foi o de transferência de energia ressonante, de modo que o tempo de decaimento usado foi o com média nas amplitudes para cálculos de eficiência de transferência de energia (MELLO, 2013).

2.3.6 Hipersensibilidade

Um mecanismo denominado acoplamento dinâmico foi proposto na tentativa de explicar a variação de intensidade incomum de certas transições 4f-4f chamadas transições hipersensíveis, que está representada de forma simples na figura 2.15 (MALTA, 2003).

Figura 2.15: Representação do acoplamento dinâmico.



Fonte: MALTA, 2003.

A radiação induz dipolos oscilantes, por consequência, é produzido um campo elétrico oscilante adicional, a partir deste campo gerado próximo ao íon terra rara, ocorre transições 4f-4f, devido a força de osciladores, temos ainda que os dipolos oscilantes dependem das polarizações dos átomos circundantes. Podemos escrever a energia de interação com os

elétrons 4f, como sendo, $H_{DC} = e \sum_{ij} \mu_j \frac{\vec{(r_i - R_j)}}{|\vec{r_i - R_j}|^3}$, onde H_{DC} é visto como campo incidente

que leva ao mecanismo de dipolo elétrico forçado (MALTA, 2003).

Os mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico contribuem para o momento de transição total com sinais opostos. A partir do momento que o nível ocupado pelos íons terra rara se tornam mais simétrico, mudanças na simetria causam uma certa sensibilidade ao sistema, ou seja, ocorre a racionalização das chamadas transições hipersensíveis, que são normalmente dominadas pelo operador $\Omega_2 U^{(2)}$. Sabemos que as estimativas teóricas mostram que a contribuição do acoplamento dinâmico é capaz de explicar a grande variação de intensidade através das polarizabilidades dos átomos circundantes ou grupos de átomos. Ao se tratar de processos de transferência de energia entre íons terras raras, deve-se analisar que nas expressões que descrevem o comportamento dos dipolo-dipolo ou dipolo-quadrupolo, para taxas de transferência, os Ω_λ relacionam apenas a contribuição do dipolo elétrico forçado, ou seja, Ω_λ^{ed} (MALTA, 2003).

No próximo capítulo será feita uma breve análise sobre amplificadores, tipos de amplificadores, o amplificador de nosso interesse, assim como discorreremos sobre as equações de taxas que serão usadas em trabalhos futuros. Tal capítulo servirá como uma extensão do desenvolvimento.

3 AMPLIFICAÇÃO

3.1 Contexto

A fibra óptica em meados dos anos 60 possuía perda muito grande, e isso dificultava a aplicação em telecomunicações. Em 1966, foram publicadas propostas (KAO, 1995; HOCKHAM, 1998) de sistemas de comunicação óptica baseadas em fibra óptica com perdas inferiores a 20 dB/km. Em 1970, foi produzida uma fibra óptica monomodal com atenuação de 16 dB/km no comprimento de onda de 633 nm.

Na década de 80 surgiu então à primeira geração comercial de sistema de comunicação óptica, com fibra multimodal, que operava na primeira janela, em 0.8 μ m. A segunda geração apareceu em 1987, operando na janela em 1.3 μ m. No ano seguinte foi instalado o primeiro cabo submarino de segunda geração, usando fibras ópticas monomodais (HECHT, 2002).

Antes de 1990 os serviços de telecomunicações baseavam-se na transição elétrica. Em 1990 aparece a terceira geração comercial de sistemas de comunicação óptica. Estes sistemas operavam em 1.55 μ m. Nesse mesmo ano, foram desenvolvidas as primeiras fibras amplificadoras dopadas com érbio (Erbium-doped fiber amplifiers – EDFA's) que operavam na terceira janela e possuíam uma largura de banda considerável, e amplificava diretamente os sinais do domínio óptico, sem recorrer ao domínio elétrico. As fibras ópticas vieram revolucionar os sistemas de comunicação, e junto com a fotônica, se tornaram a base das futuras autoestradas da comunicação (HECHT, 2002).

3.2 Tipos de amplificadores ópticos

Os amplificadores são aplicados de diversas formas, para tanto eles são classificados a partir de suas aplicações, como exemplo, temos amplificadores de linha, amplificador de potência, pré-amplificador, amplificador de distribuição, entre outros.

Quando se fala em amplificadores ópticos, podem-se dividir nos baseados em processos ópticos não lineares, como por exemplo, espalhamentos de Raman estimulado (Stimulated Raman Scattering - SRS) e espalhamento Brillouin estimulado (stimulated Brillouin Scattering - SBS). Além desses temos os construídos com materiais semicondutores (semiconductor Optical Amplifier - SOA), ou mesmo os baseados em processos ópticos paramétricos (Optical Parametric Amplifier - OPA). Além desses tem os amplificadores em meios dielétricos dopados com íons terras raras. Para os baseados em fibra dopada,

predominam nos sistemas ópticos de fibra dopada com érbio (EDFAs) (MISKOWIEC, 2009), e esse será o ponto da discussão deste trabalho.

Os amplificadores Raman usam o espalhamento Raman estimulado, geralmente em fibras ópticas, onde ocorre a interação molecular da luz com o material em longas distâncias. Durante a propagação de um feixe de bombeamento intenso, através desta interação, ocorre transferência de energia do bombeamento para as moléculas, gerando vibração das mesmas. No espalhamento Raman os fótons incidentes perdem energia para gerar outro fóton com energia reduzida (AGRAWAL, 1994). A diferença de energia é absorvida pelo meio, através de vibrações moleculares, na forma de fônons ópticos. Assim, através destes estados vibracionais, a energia pode ser transferida do bombeamento para o sinal. Desta forma o princípio fundamental consiste na absorção de fótons de bombeamento, que têm maior energia que os de sinal, colocando as moléculas do material do vidro da fibra óptica em estados de vibração mecânica (MCCARTHY, 2001). À medida que o sinal se propaga, é amplificado através da transição entre o nível superior de inversão e os estados vibracionais. Consequentemente, fótons são irradiados na frequência de Stokes, mas como as vibrações não são uniformes ao longo da fibra, a frequência de Stokes não é um valor fixo, gerando uma banda de amplificação. Devido à natureza amorfa dos vidros que compõem as fibras ópticas, os níveis vibracionais se distribuem quase continuamente, possibilitando uma faixa de ganho homogêneo (HECHT, 2002).

Os SOAs (Semiconductor Optical Amplifiers) derivam do conceito que se pode alterar a intensidade de uma onda em um meio semiconductor ativo, por meio das perdas do meio ou devido à injeção de portadores no mesmo. A atenuação é por conta da absorção de fótons, fazendo com que um elétron transacione da banda de valência para a banda de condução (SINGH, 1995). A amplificação é obtida através da introdução de portadores acontecer uma inversão de população entre o nível de energia fundamental e um nível de energia excitado. Existem duas formas de operação de um SOA. Como Amplificador de Onda Viajante (TWA, Travelling Wave Amplifier) ou Amplificador Fabry-Perot. No modo de TWA, o sinal atravessa uma única vez a cavidade sendo amplificado durante esta passagem. Já em uma cavidade Fabry-Perot, o sinal percorre múltiplos caminhos por causa da reflexão nos espelhos. O fator de amplificação é obtido pela teoria básica de interferômetros (KAZOVSKY, 1996). Uma característica indesejável do amplificador é a sensibilidade à polarização, ou seja, o ganho do amplificador é diferente para os modos transversais elétricos e para os modos transversais magnéticos.

Os OPAs (Optical Parametric Amplifiers) são fundamentados na dependência não linear do índice de refração da sílica com a intensidade do feixe propagante. Comparada à amplificação Raman, é mais vantajosa, pois é possível a geração de frequências mais altas (upconversion), através da geração de fótons anti-Stokes, ou de mais baixas (downconversion), através da geração de fótons Stokes (AGRAWAL, 1995). Uma vantagem em relação a esse amplificador é que o deslocamento do máximo de amplificação, bem como a largura da banda de amplificação, são altamente dependentes da intensidade do feixe de bombeio.

3.3 Amplificadores a fibras ópticas dopadas com terras raras

Em 1985 surge uma nova técnica para fabricação de fibras ópticas dopadas com terras raras apresentando baixas perdas. Os amplificadores ópticos com constituição baseada nestas fibras foram imediatamente identificados como dispositivos importantes para aplicações em comunicações por fibras ópticas, principalmente devido ao alto ganho, baixo ruído intrínseco, baixa dependência com polarização, baixa transmissão com taxa de erro por bite alta eficiência de conversão de potência. Mesmo com a preocupação em relação às perdas inseridas devido a dopantes nas fibras, o primeiro laser de fibra foi construído. O elemento de terra rara utilizado foi o Neodímio, usado como dopante para lasers de estado sólido e se mostrou eficiente. A partir de então, outros dopantes foram utilizados para a construção de amplificadores ópticos, como: Túlio, Itérbio e Érbio.

Foram desenvolvidos vários amplificadores a fibra dopada com terras raras diferentes, aproveitando as propriedades de fluorescência características de cada uma. Alguns exemplos são o amplificador óptico a fibras dopadas com Érbio (EDFA, Erbium Doped Fiber Amplifiers) (TRIVEDI, 2000) que pode prover ganho para algumas bandas de transmissão óptica, o amplificador óptico a fibras dopadas com Praseodímio (PDFA, Praseodimium Doped Fiber Amplifiers) (KAZOVSKY, 1996), o amplificador óptico a fibras dopadas com Neodímio (NDFA, Neodimium Doped Fiber Amplifiers) (BECKER, 1999), que podem ser usados para obtenção de ganho na janela de 1300 nm, o amplificador óptico a fibras dopadas com Túlio (TDFA, Thulium Fiber Amplifiers) (HECHT, 2002), que podem prover ganho para a banda de transmissão óptica de 1460 nm a 1530 nm.

3.3.1 Amplificadores de Fibra Dopada a Érbio

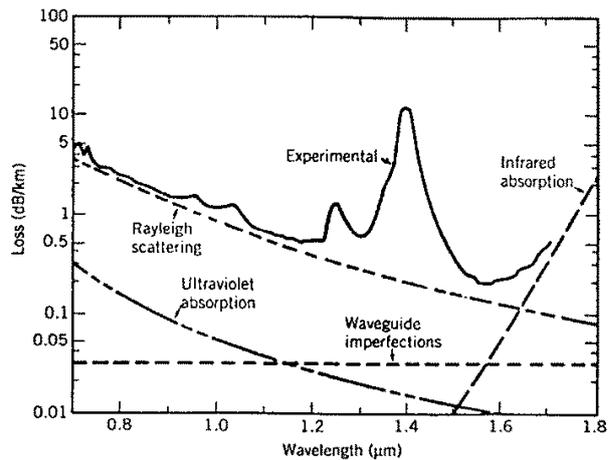
No final de 1986, O grupo ORC (Optoelectronic Research Centre) da Universidade de Southampton desenvolveu seu primeiro amplificador óptico a fibras dopadas com Érbio (EDFA, Erbium Doped Fiber Amplifiers), publicando vários resultados estimulantes na OFC (Optical Fiber Communication Conference) de 1987. EM 1986, Emmanuel Desurvire começou a trabalhar nos laboratórios Bell e imediatamente começou a lidar com os EDFAs, onde realizou medidas detalhadas, desenvolveu o modelo teórico. Os EDFAs são os melhores amplificadores ópticos conhecidos, principalmente porque seu espectro de amplificação coincide exatamente com o mínimo de atenuação da sílica, por volta de 1550 nm. Ele é uma das maiores contribuições para o avanço dos sistemas de telecomunicações, ele possibilitou a implementação de enlaces submarinos e enlace de longa distância com altas taxas de transmissão, entre outras coisas (HECHT, 2002).

O amplificador de fibra dopada a érbio ou EDFA (Erbium-doped fibre amplifier) é construído dopando a parte central do núcleo de uma fibra óptica. O uso de dopantes terras raras é uma forma de devolver características especiais (ISHIKAWA, 2001), que os diferenciam de outros elementos opticamente ativos, pois eles emitem e absorvem em faixas estreitas de comprimentos de onda, o tempo de vida no estado metaestável é longo, os comprimentos de onda das transições de emissão e absorção não são sentidos pelo material hospedeiro, entre outras características, com isso, os níveis de energia do sistema passam a apresentar uma estrutura equivalente à dos seus dopantes, e isso resulta num excelente desempenho dos terras raras em amplificadores (ARBORE, 2002).

A amplificação é conseguida através da ativação dos íons de érbio devido à energia fornecida por um laser bombeador, permitindo os íons transitarem entre os níveis de energia atingindo inversões ao nível de população e conseqüentemente ganho do sistema, pois para que a fibra se comporte como um meio ativo (com ganho), é necessário que haja uma inversão de população entre o nível de energia mais baixo para os mais altos, de modo a facilitar a queda de elétrons, ou seja, a emissão de luz, e realizar amplificação por emissão estimulada. Isso gera sinais que transitam na fibra em ambas as direções, além do sinal amplificado (SUN, 1999). Outro processo ocorre por meio da emissão espontânea que libera fótons por decaimento natural gerando ruído óptico. O EDFA é usualmente bombeado por lasers de semicondutor operando a 980 nm ou 1480 nm. O uso da absorção em 980 nm que leva até $^4I_{11/2}$ é uma alternativa para os íons de caírem rapidamente para o nível desejado. O uso do érbio se dá pelo fato dele emitir na faixa de frequência utilizada para transmissão de sinais em

telecomunicação (DESURVIRE, 1991). Ele permite trabalhar na faixa 1530 nm onde possui menor atenuação do sinal, perda mínima, como apresentado na figura abaixo.

Figura 3.1: Localização das bandas de transmissão dentro do espectro de atenuação da fibra de sílica.



Fonte: AGRAWAL, 1997.

Para que ocorra uma inversão de população, é preciso um processo de bombeamento para excitar os íons de érbio da banda fundamental para a banda excitada de maior energia (${}^4I_{11/2}$). Os íons excitados decaem rapidamente por processo não radiativo dessa banda para a banda ${}^4I_{13/2}$, designada por metaestável.

Os íons de Érbio absorvem o sinal propagante, característica de um sistema com três níveis, assim temos um parâmetro importante do EDFA que é a potência de transparência, ou seja, a potência de bombeamento a partir da qual o amplificador não gera ganho, nem perda (DESURVIRE, 1994).

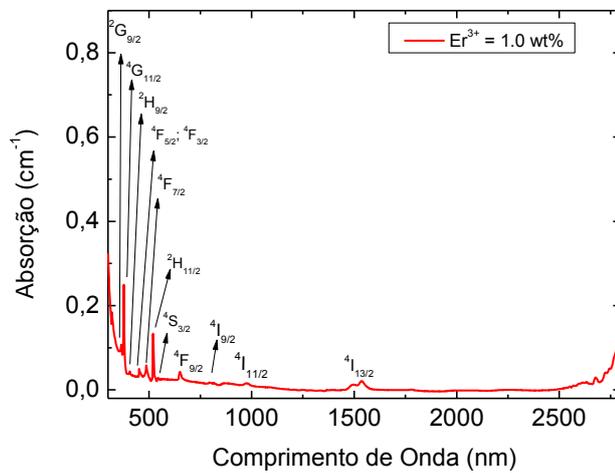
3.4 Modelo do Amplificador.

O amplificador aqui apresentado será de Er^{3+}/Yb^{3+} – o que o diferencia dos amplificadores de érbio já conhecido na literatura.

No espectro de absorção mostrado na figura abaixo, e que será discutido no próximo capítulo com detalhes, é visto que os maiores picos de absorção, para a fibra dopada com érbio, a partir do estado fundamental, ocorrem para os estados ${}^4I_{13/2}$, ${}^4F_{9/2}$ e ${}^4H_{11/2}$. Para

observar o comportamento do ganho, é necessário conhecer o processo de amplificação. É preciso analisar os processos envolvidos, por meio do diagrama de níveis e do espectro de absorção, que mostram as energias que levam átomos a um estado excitado e também a energia de emissão por meio do estado, isso será analisado na próxima seção.

Figura 3.2: Absorção do vidro PZABP, da amostra dopada com Er^{3+} em função do comprimento de onda.



Fonte: Autora desta dissertação, 2017.

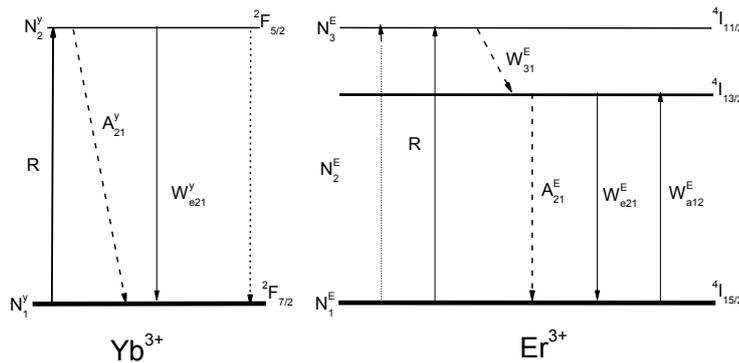
3.5 Equações de taxa

Os dispositivos desenvolvidos em fibra óptica, geralmente, são de modelagem relativamente simples. Para aperfeiçoar a geometria de componentes integrados dopados de terra rara, são necessários modelos numéricos precisos. As propriedades ópticas dos terra rara podem fornecer a capacidade óptica necessária, bem como características para obter amplificação do sinal. Estamos particularmente interessados em amplificadores de fibra dopada com Er^{3+} e temos como finalidade também observar os efeitos da codopada com Yb^{3+} , isso para a matriz a base de fosfato. Esta seção tem como objetivo desenvolver um modelo simples, rápido e preciso para otimização de amplificadores dopado com terra rara, e a partir

dos princípios físicos envolvidos e dos parâmetros básicos, é obtido um modelo numérico que simula o comportamento real do amplificador em algumas condições.

O modelo aqui usado é estabelecido a partir das equações de taxa de dinâmica populacional dos íons terra rara, bem como, a análise da propagação do feixe de bomba, sinal e absorção do estado excitado. As equações dinâmicas de população são determinadas com ajuda do diagrama simplificado do nível de energia do sistema de terra rara. A figura abaixo mostra um esquema simplificado de um sistema de três níveis, ou seja, bombeamento em 980 nm. Com isso, é ilustrado o funcionamento do sistema.

Figura 3.3: Sistema de três níveis usado para a análise do modelo do amplificador em uma fibra dopada com Érbio.



Fonte: AUTORA DESTA DISSERTAÇÃO, 2018.

Sendo R a taxa de absorção do sinal de bombeio, W_{aji} e W_{eij} , as taxas de absorção e emissão estimulada. No nível 3 pode acontecer dois tipos de decaimentos, o não-radiativo e o radiativo. Será considerado para o nível 3 apenas as transições não-radiativas e para o nível 2 é assumido o decaimento radiativo.

O ganho óptico de um material com uma população invertida pode ser expresso matematicamente pelas equações que descrevem a relação entre as densidades dos fótons do bombeio e de sinal e as densidades de população N_i dos níveis de energia. Considerando a população total de átomos dos dopantes no núcleo da fibra, a equação de conservação de

fótons, em que a densidade dos dopantes é assumida como sendo invariante ao longo da fibra, é:

$$N_0^y = N_1^y + N_2^y \text{ (Para o Yb}^{3+}\text{)}$$

$$N_0^E = N_1^E + N_2^E + N_3^E \text{ (Para o Er}^{3+}\text{)}$$

As equações de taxa do sistema ficam:

$$\frac{dN_1^E(x, y, z, t)}{dt} = -R N_1^E + A_{21}^E N_2^E + W_{e21}^E N_2^E - W_{a12}^E N_1^E - C_{DA} N_1^E N_2^y \quad (3.1)$$

$$\frac{dN_2^E(x, y, z, t)}{dt} = -A_{21}^E N_2^E - W_{e21}^E N_2^E + W_{a12}^E N_1^E + W_{31}^E N_3^E \quad (3.2)$$

$$\frac{dN_3^E(x, y, z, t)}{dt} = R N_1^E - W_{31}^E N_3^E + C_{DA} N_1^E N_2^y \quad (3.3)$$

A descrição do modelo de ganho óptico como sistema de 2 níveis, bombeado para a banda de absorção de 980 nm é satisfeito, quando a taxa de decaimento não-radiativo, do nível de bombeamento é muito maior que a taxa de bombeamento R. Para amplificadores este modelo de dois níveis é válido para potência média de bombeamento inferior a 1W. Esta se adequa a maioria dos experimentos relatados. As taxas de transição são definidas como:

$$W_{12} \equiv W_{12}(x, y, z) = \frac{\sigma_{sa} I_s(x, y, z)}{h\nu_s} \quad (3.4)$$

$$W_{21} \equiv W_{21}(x, y, z) = \frac{\sigma_{se} I_s(x, y, z)}{h\nu_s} \quad (3.5)$$

$$R(x, y, z) = \frac{\sigma_{pa} I_p(x, y, z)}{h\nu_p} \quad (3.6)$$

Onde, σ_{sa} é a seção de choque de absorção do sinal, σ_{se} é a seção de choque de emissão do sinal, σ_{se} é a seção de choque de absorção do estado fundamental do bombeio, $h\nu_p$ e $h\nu_s$ são as energias de fóton do bombeio e do sinal e I_p e I_s são as intensidades do bombeio e do sinal.

É visto ainda que nas condições do estado estacionário $dN_i/dt = 0$ ($i = 1, 2, 3$) e devido a lei de conservação de fótons, as equações de taxa fornecem relações matemáticas explícitas para a distribuição de população $N_1(x, y, z)$ e do primeiro estado excitado $N_2(x, y, z)$, em termos de expressões de taxa de transição na forma:

$$-N_1^E(\mathbf{R} + \mathbf{W}_{a12}^E) + N_2^E(\mathbf{A}_{21}^E + \mathbf{W}_{a21}^E) + N_3^E \mathbf{R} = 0 \quad (3.7)$$

Usando $A_{21}^E = 1/\tau_{21}$ e fazendo $N_3 = N_0 - N_1 - N_2$ temos:

$$N_1 W_{12} - N_2(1/\tau_{21} + W_{21}) + A_{32}(N_0 - N_1 - N_2) = 0 \quad (3.8)$$

$$N_1 R_{13} - (N_0 - N_1 - N_2)(A_{32} + R_{31}) = 0 \quad (3.9)$$

Utilizando as equações (3.8) e (3.9) é formado um sistema de duas equações com duas incógnitas (N_1 e N_2), e com algumas manipulações temos:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{(1 + W_{21}\tau_{21})(1 + \frac{R_{13}}{A_{32}})}{(1 + W_{21}\tau_{21})(1 + \frac{R_{13} + R_{31}}{A_{32}}) + W_{12}\tau_{21}(1 + \frac{R_{31}}{A_{32}}) + R_{13}\tau_{21}} \quad (3.10)$$

$$\frac{N_2}{N_0} = \frac{R_{13}\tau_{21} + W_{12}\tau_{21}(1 + \frac{R_{13}}{A_{32}})}{(1 + W_{21}\tau_{21})(1 + \frac{R_{13} + R_{31}}{A_{32}}) + W_{12}\tau_{21}(1 + \frac{R_{31}}{A_{32}}) + R_{13}\tau_{21}} \quad (3.11)$$

Para o érbio, a taxa de decaimento não-radiativo do nível 3 se sobressai a taxa de bombeio, de modo que as equações acima podem ficar na forma:

$$\frac{N_1(r, \phi, z)}{N_0} = \frac{1 + W_{21}\tau_{21}}{(1 + \tau_{21})(R_{13} + W_{12} + W_{21})} \quad (3.12)$$

$$\frac{N_2(r, \phi, z)}{N_0} = \frac{\tau_{21}(R_{13} + W_{12})}{(1 + \tau_{21})(R_{13} + W_{12} + W_{21})} \quad (3.13)$$

Este procedimento é apenas para simplificar a manipulação matemática e não descreve o modelo físico. Olhando agora para a estrutura da fibra, o sistema de referência usado será em coordenadas cilíndricas, onde o eixo z é alinhado com o eixo da fibra e fazendo $z = 0$ como ponto de entrada do sinal de bombeio. Nesta relação às densidades de energia de bombeio (p_n) e de sinal (s_o) normalizadas podem ser escritas como:

$$p_n(r, \phi) = r_n(r) \cos^2(n\phi) \quad (3.14)$$

$$s_o(r, \phi) = s_o(r) \quad (3.15)$$

Sendo,

$$r_n(r) = \begin{cases} c_{uw} J_n^2\left(\frac{ur}{a}\right) & \text{para } r \leq a \\ c_{uw} \left[\frac{J_n(u)}{K_n(w)} \right]^2 K_n^2\left(\frac{wr}{a}\right) & \text{para } r > a \end{cases} \quad (3.16)$$

$$(3.17)$$

$$s_o(r) = \begin{cases} K_{uw} J_0^2\left(\frac{ur}{a}\right) & \text{para } r \leq a \\ K_{uw} \left[\frac{J_0(u)}{K_0(w)} \right]^2 K_0^2\left(\frac{wr}{a}\right) & \text{para } r > a \end{cases} \quad (3.18)$$

$$(3.19)$$

No comprimento de onda do bombeio, a fibra pode ser considerada como multi-modo, “n” é o número azimutal do bombeio, “a” é o raio da fibra, “u” e “w” são constantes de propagação normalizadas e “ $J_n(u)$ e $K_n(w)$ ” são as funções de Bessel. As densidades de energia são normalizadas, ou seja, as integrais de superfície na seção transversal total da fibra (área infinita, no modelo utilizado) são unitárias, com os coeficientes de normalização C_{uw} e K_{uw} .

As intensidades de bombeio e de sinal (I_p e I_s) são relacionadas com as densidades de energia e com as funções que descrevem a evolução do sinal e do bombeio, $s(z)$ e $p(z)$, por:

$$I_s(r, z) = p_s(0) s_o(r) s(z) \quad (3.20)$$

$$I_p(r, \phi, z) = P_p(0) p_n(r, \phi) p(z) \quad (3.21)$$

aqui, $p_s(0)$ e $P_p(0)$ são as potências de sinal e de bombeio no ponto $z = 0$. As funções $p(z)$ e $s(z)$ elas descrevem a evolução do bombeio e do sinal e são normalizadas de modo que $p(0) = s(0) = 1$.

Ao considerar um sistema de 3 níveis, se leva em consideração o fato de que a intensidade do sinal ao atravessar a fibra, produz duas contribuições que reduzem a

quantidade dos fótons de bombeio, a primeira é a absorção do estado fundamental de bombeio (GSA), o outro mecanismo é a absorção do bombeio por átomos que já estão no estado excitado e podem absorver indo para um nível superior, chamado ESA.

A evolução do bombeamento na guia de onda $I_p(r, \phi, z)$ ao longo do seu comprimento é descrita pela equação de propagação:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{dI_p}{dz} r dr d\phi = - \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} (\sigma_p N_1 + \sigma_p' N_2) I_p r dr d\phi \quad (3.22)$$

De forma semelhante à intensidade do sinal, que sofre perda pela absorção do nível 1 para o 2 e ganha através da emissão estimulada do nível 2 para o nível 1, é escrito:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{dI_s}{dz} r dr d\phi = - \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} (\sigma_e N_2 + \sigma_a N_1) I_s r dr d\phi \quad (3.23)$$

onde σ_a é a seção de choque de absorção do sinal, e σ_e é a seção de choque de emissão estimulada. Para obter o ganho na fibra é necessário resolver as equações (3.22) e (3.23).

Começando pela equação (3.13), é considerado:

$$\frac{N_2(r, \phi, z)}{N_0} = \frac{\tau_2 W_{pl}(r, \phi, z) + \tau_2 W_{SA}(r, \phi, z)}{\tau_2 W_{pl}(r, \phi, z) + \tau_2 W_{SE}(r, \phi, z) + \tau_2 W_{SA}(r, \phi, z) + 1} \quad (3.24)$$

sendo “pl” absorção do bombeio, “SA” absorção estimulada do sinal e “SE” emissão estimulada do sinal. Para as taxas de transição, é usado o modelo em termos das seções de choque de absorção e emissão:

$$W_{SA}(r, \phi, z) = \frac{\sigma_a(\lambda_s) I_s}{h\nu_s} \quad (3.25)$$

$$W_{SE}(r, \phi, z) = \frac{\sigma_e(\lambda_s) I_s}{h\nu_s} \quad (3.26)$$

$$W_{pl}(r, \phi, z) = \frac{\sigma_p(\lambda_p) I_p}{h\nu_p} \quad (3.27)$$

onde ν_s e ν_p são as frequências de sinal e d bombeio.

Usando (3.14), (3.15), (3.24), (3.25) e (3.26), e definindo alguns parâmetros:

$$\beta = \left(\frac{\sigma_p \tau_2 P_p(0)}{A h \nu_p} \right); \beta_e = \left(\frac{\sigma_e \tau_2 P_s(0)}{A h \nu_s} \right); \beta_a = \left(\frac{\sigma_a \tau_2 P_s(0)}{A h \nu_s} \right); \quad (3.28)$$

a equação (3.23) fica na forma:

$$\frac{N_2(r, \phi, z)}{N_0} = \frac{A \beta p(z) \tau_n(\tau) \cos^2(n\phi) + A \beta_a s(z) s_o(r) + A \left(\frac{\sigma_a \tau_2}{A h \nu_s} \right)}{1 + A \beta p(z) \tau_n(\tau) \cos^2(n\phi) + A (\beta_a + \beta_e) s(z) s_o(r) + A \left(\frac{(\sigma_a + \sigma_e) \tau_2}{A h \nu_s} \right)} \quad (3.29)$$

Voltando a integral e usando (3.22):

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{dI_p}{dz} r dr d\phi = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} P_p(0) p_n(r, \phi) \frac{dp(z)}{dz} r dr d\phi \quad (3.30)$$

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{dI_p}{dz} r dr d\phi = P_p(0) \frac{dp(z)}{dz} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} p_n(r, \phi) r dr d\phi \quad (3.31)$$

Levando em consideração:

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} P_n(r, \phi) r dr d\phi = 1 \quad (3.32)$$

Podemos escrever:

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{dI_p}{dz} r dr d\phi = P_p(0) \frac{dp(z)}{dz} \quad (3.33)$$

Portanto,

$$\frac{dp(z)}{dz} = \frac{1}{P_p(0)} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{dI_p}{dz} r dr d\phi \quad (3.34)$$

Usando (3.21) novamente:

$$\frac{dp(z)}{dz} = -\frac{1}{P_p(0)} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\sigma_p N_1 + \sigma_p' N_2) I_p r dr d\phi \quad (3.35)$$

Utilizando agora (3.11), (3.13) e (3.20):

$$\frac{dp(z)}{dz} = -\int_0^\infty \int_0^{2\pi} N_0(r) \sigma_p \left[\frac{N_1(r, \phi, z)}{N_0} + \frac{\sigma_p'}{\sigma_p} \frac{N_2(r, \phi, z)}{N_0} \right] P_n(r, \phi) p(z) r dr d\phi \quad (3.36)$$

Incluindo a perda intrínseca do material no comprimento de onda do bombeio ($\alpha_p(\lambda_p)$), bem como o coeficiente de bombeio ($g_p(z)$):

$$\frac{dp(z)}{dz} = (-\alpha_p(\lambda_p) + g_p(z)) p(z) \quad (3.37)$$

Podemos deduzir:

$$g_p(z) = -D \int_0^\infty \int_0^{2\pi} P_n(r) (\sigma_p N_1 + \sigma_p' N_2) r dr d\phi \quad (3.38)$$

Definindo uma função $\Phi_n(r, z)$:

$$\Phi_n(r, z) = \int_0^{2\pi} r_n(r) \cos^2(n\phi) (\sigma_p N_0(1-x) + \sigma_p' N_0 x) d\phi \quad (3.39)$$

Usando as equações (3.38) e (3.14), e integrando em ϕ nosso coeficiente de ganho se torna:

$$g_p(z) = -D \int_0^a \Phi_n(r, z) r dr \quad (3.40)$$

A evolução do sinal é semelhante ao bombeio:

$$\frac{ds(z)}{dz} = (-\alpha_s(\lambda_p) + g_p(z))s(z) \quad (3.41)$$

Podemos escrever o ganho na forma:

$$g_s(z) = a(z) - b(z) \text{ onde, } \begin{cases} a(z) = \sigma_e \int_0^{2\pi} \int_0^a s_0(r) N_0(r) \frac{N_2(r, \phi, z)}{N_0} r dr d\phi \\ b(z) = \sigma_a \int_0^{2\pi} \int_0^a s_0(r) N_0(r) \frac{N_1(r, \phi, z)}{N_0} r dr d\phi \end{cases} \quad (3.42)$$

Para simplificar, podemos usar $N_0(r) = N_0 \text{ per}(r)$ então a equação (3.41) para $b(z)$ fica na forma abaixo, após uma manipulação com a (3.41) para $a(z)$:

$$b(z) = \alpha_a \eta_s - \frac{\alpha_a}{\alpha_e} a(z) \text{ sendo, } \begin{cases} \alpha_a = N_0 \sigma_a \\ \alpha_e = N_0 \sigma_e \\ \eta_s = 2\pi \int_0^a \text{per}(r) s_0(r) r dr \end{cases} \quad (3.43)$$

Dessa forma o coeficiente de ganho para o sinal fica:

$$g_s(z) = a(z) \left(1 + \frac{\alpha_a}{\alpha_e} \right) - \alpha_a \eta_s \quad (3.44)$$

As equações acima serão usadas em trabalhos futuros, na forma discretizada, para fazer a simulação do amplificador.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A versatilidade dos vidros como hospedeiros de íons terras raras tem chamado a atenção, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico (SESHADRI, 2009), devido suas propriedades espectroscópicas quando comparados com os hospedeiros cristalinos. Dentre estas propriedades estão os amplos espectros de emissão e absorção, o que os tornam excelentes candidatos a matrizes dopadas para aplicações em lasers de pulsos curtos (BROW, 2000). Das matrizes de vidros óxidos, os vidros fosfatos tem desempenhado papel relevante no desenvolvimento de lasers, como por exemplo, em laser de alta energia (AMPBELL, 2000) e guias de onda (RIGHINI, 2001).

Nos últimos anos, estudos sobre vidros dopados com íons terras raras ganharam muito interesse dos pesquisadores, pois a particular configuração eletrônica dos íons terras raras em matrizes vítreas leva a variadas emissões, desde o ultravioleta ao infravermelho (ZHU, 2007). Em particular os íons de Er^{3+} são amplamente utilizados devido à transição $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ que equivale ao comprimento de onda de máxima transição ($\sim 1,5 \mu\text{m}$), ou seja, onde ocorre a perda mínima, que é de grande interesse tecnológico em comunicação óptica (FRANCINI, 2000).

Vidros dopados com Er^{3+} e co-dopados com Yb^{3+} oferecem outra possibilidade para compensar a pequena seção de choque em 980 nm dos íons de Er^{3+} (SORBELLO, 2003). Baseados em processos de transferência de energia entre Yb^{3+} e Er^{3+} , amplificadores ópticos utilizando Er-Yb é amplamente utilizado há vários anos (SORBELLO, 2003). A configuração $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ é eficiente, uma vez que o Yb^{3+} tem uma banda de absorção aproximadamente uma ordem de magnitude maior que o do Er^{3+} , na região de comprimento de onda em 980 nm, além disto, o processo de transferência de energia entre esses íons é muito eficiente devido à ressonância entre as bandas dos dois íons (LI, 2004).

As propriedades físico-químicas do vidro que compõe a matriz hospedeira também desempenham papel fundamental nas propriedades espectroscópicas dos íons terras raras. Mesmo os íons terras raras experimentando um efeito denominado de contração dos lantanídeos, suas ligações químicas, entre íon e matriz vítrea, não são feitas pelos elétrons de sua camada de valência. Apesar disto, interações envolvendo fônons da rede, como transferência de energia entre íons ou tempo de vida de níveis metaestáveis, podem ser fortemente afetadas pelas propriedades da matriz. Dependendo da aplicação destinada para o

vidro dopado com terras raras, propriedades da matriz tais como durabilidade térmica e química pode ser decisiva na escolha do hospedeiro (YU, 2008).

Dentre os vidros óxidos, os vidros fosfatos têm várias vantagens em relação aos silicatos convencionais e aos vidros boratos. Elevado coeficiente de expansão térmica, baixas temperaturas de fusão e alta transmissão ultravioleta (SESHADRI, 2009), além de sua energia de fônon e solubilidade de íons terras raras faz dos vidros fosfatos excelentes candidatos para hospedeiro, principalmente quando se está interessado em radiações na região do infravermelho do espectro. A partir de tais informações, o vidro proposto em nosso trabalho, é um vidro a base de fosfato – P_2O_5 - onde foi acrescentado a sua composição, óxido de alumínio - Al_2O_3 - por influenciar na temperatura de transição vítrea. Conforme mostrado por Brow (BROW, 2000), tal elemento aumenta também a recirculação entre os tetraedros PO_4 , o que resulta em vidros termicamente mais estáveis (REDDY, 2011). A introdução de ZnO na matriz fosfato torna os vidros quimicamente duráveis (BROW, 2000). Além disso, a presença de BaO, PbO e ZnO, influencia na energia de fônon, assim como, altera a formação de um número maior de agregados, este fato faz com que o sistema vítreo PZABP seja potencialmente promissor para os íons terras raras (KESAVULU, 2015).

Neste capítulo apresentaremos os resultados e discussões a respeito da matriz vítrea proposta, a base de fosfato e dopada com Er^{3+} , e codopada com Yb^{3+} , com diferentes concentrações do íon emissor terra rara Yb^{3+} . Dessa forma, serão inicialmente discutidas as características da matriz e as propriedades luminescentes em $1.5 \mu m$ do íon Er^{3+} no vidro, bem como outras caracterizações. Posteriormente serão mostrados os resultados obtidos através da teoria de Judd-Ofelt, onde tal teoria é utilizada para análise dos espectros e de várias propriedades ópticas, como probabilidade de transição e tempo de vida radiativo. E por fim, serão vistos os estudos da transferência de energia do sistema codopado Er^{3+}/Yb^{3+} , com excitação do Yb^{3+} em 976 nm e consequente transferência para o Er^{3+} .

As medidas que serão apresentadas a seguir buscam caracterizar a matriz sob o ponto de vista de “bulk”, como densidade e índice de refração; concluindo com a caracterização espectroscópica dos íons terras raras.

4.1 Preparação da Matriz vítrea PZABP

As amostras utilizadas nesse trabalho foram preparadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia – UFU. A preparação foi feita utilizando o método por fusão,

utilizando reagentes com alto grau de pureza, obedecendo a seguinte equação estequiométrica: PZABP: $60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}15\text{ZnO}\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{BaO}\text{-}10\text{PbO}$ em mol%. No primeiro momento foi feito a síntese da matriz vítrea pura. O procedimento de sinterização adotado para este vidro iniciou com o aquecimento de um cadinho de alumínio mantido em um forno a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Em seguida a temperatura foi ajustada para $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e mantida por 15 minutos seguido de um segundo patamar de temperatura elevada a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por mais 15 minutos. Estes dois patamares de temperaturas foram feitos em atmosfera rica em carbono. O processo de resfriamento rápido do material fundido para evitar efeitos de cristalização foi feito prensando o vidro derretido entre duas chapas metálicas a $0\text{ }^\circ\text{C}$.

O processo de dopagem com íons terras raras foi feito em uma segunda etapa. Inicialmente pulverizando a matriz PZABP pura, e feita sua separação granulométrica. A este material foram acrescentados os dopantes na forma de óxidos, Er_2O_3 e/ou Yb_2O_3 respectivamente, conforme as dosagens mostradas nas colunas x e y da Tabela 3.1. A matriz vítrea pulverizada, e seus respectivos dopantes, foram devidamente homogeneizados e levados a um segundo processo de sinterização. Inicialmente o material passou por um tratamento térmico a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, seguido de um aquecimento a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos, seguido pelo processo de fundição a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos. O processo de sinterização foi feito a atmosfera ambiente, e o resfriamento foi entre chapas metálicas a $0\text{ }^\circ\text{C}$. O processo foi finalizado por um tratamento térmico a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. Os dados estão mostrados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição e dopagem da matriz PZABP ($60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}15\text{ZnO}\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{BaO}\text{-}10\text{PbO}$ - mol%). A dopagem de Er_2O_3 (x) é mantida constante em 1,0 % em peso, enquanto a concentração de Yb_2O_3 foi variada de acordo com os valores de y .

Dopagem (% em peso)	PZABP (g)	x (% em peso)	Er_2O_3 (g)	y (% em peso)	Yb_2O_3 (g)
0.0	5	1.0	0.05	0.0	0.000
0.5	5	1.0	0.05	0.5	0.025
1.0	5	1.0	0.05	1.0	0.050
1.5	5	1.0	0.05	1.5	0.075
2.0	5	1.0	0.05	2.0	0.100
2.5	5	1.0	0.05	2.5	0.125

Fonte: DANTAS, 2018.

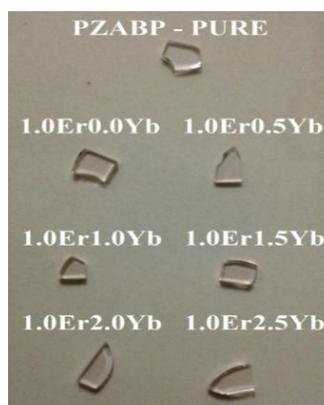
As amostras foram cortadas e polidas para serem utilizadas nas medidas a seguir. Atenção especial foi dada à preparação das amostras para medidas de índice de refração. A técnica exige que a amostra tenha duas faces perpendiculares com polimento óptico. Os cortes das amostras foram feitos utilizando o equipamento BUEHLER ISOMET LOW SPEED SAW. Após esse procedimento de corte as amostras foram lixadas inicialmente com lixas d'água, com o objetivo de eliminar quaisquer irregularidades. Em seguida foram feitos lixamentos progressivos reduzindo as irregularidades até polimento próximo da qualidade óptica. Para tal foram utilizadas lixas de número 100, 180, 280, 300, 400, 600, 1200 e 2400. O processo foi finalizado utilizando pasta diamantada DIAMOND PASTE PANTEC, de 3, 1 e 0,25 micrometros. A figura 4.1 mostra a imagem das amostras polidas e suas respectivas identificações. A espessura das mesmas foi mensurada com um paquímetro universal, com precisão de 0,05 mm.

Tabela 4.2: Espessura das amostras

Yb ₂ O ₃ (wt%)	Espessura (mm)
0,0	1,40
0,5	1,75
1,0	1,80
1,5	1,65
2,0	1,80
2,5	1,90
PURA	2,00

Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Foto 4.1: Amostras PZABP preparadas com corte e polimento para as medidas.



Fonte: Autora desta dissertação, 2016.

4.2 Determinação da densidade

As medidas de densidade das amostras foram determinadas utilizando o método de Arquimedes com três líquidos diferentes. O princípio de Arquimedes estabelece que um fluido em equilíbrio exerce a ação de uma força sobre um corpo sólido nele imerso, parcial ou totalmente, com orientação para cima, chamada empuxo. Esta força, que é como se fosse aplicada no centro de gravidade do montante de fluido deslocado, tem intensidade igual a do peso do volume deslocado de fluido. Foram utilizados três líquidos diferentes como meio para

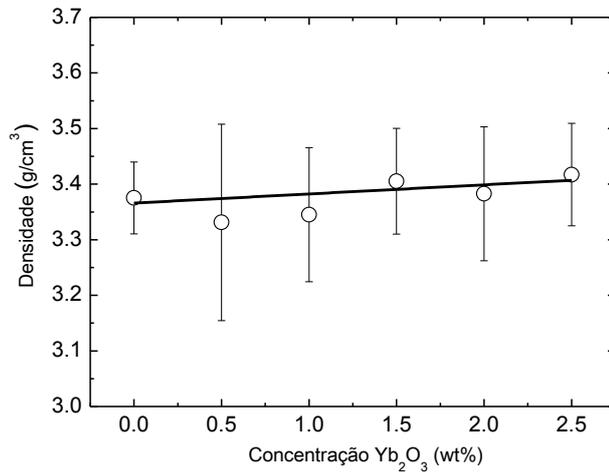
a imersão: glicerol, água destilada e acetona; com densidades iguais a $d = 1,2613\text{g}/\text{cm}^3$, a $d = 0,9982\text{g}/\text{cm}^3$ e a $d = 0,7910\text{g}/\text{cm}^3$, respectivamente. Estes valores foram confirmados por meio de medidas diretas de seus volumes e suas massas em uma balança de precisão, determinando suas densidades pela relação $d = m/V$.

Para determinação das densidades das amostras vítreas, suas massas foram aferidas em duas situações distintas: a primeira foi a medida da massa diretamente, e a segunda medida foi feita com a massa submersa nos líquidos, conforme procedimento descrito em anexo (LQES, 2014). Com esses valores das massas e a densidade do líquido de imersão foi possível calcular a densidade de cada amostra por meio da relação:

$$d_m = \left(\frac{m_m}{m_m - m_{ap}} \right) d_f \quad (4.1)$$

Onde m_m é a massa da amostra, m_{ap} é sua massa aparente quando submersa e d_f é a densidade do líquido de imersão. O resultado está mostrado na figura 4.1. A flutuação observada nos valores encontrados das medidas foi atribuída às pequenas dimensões das amostras. Isto levou a variações na determinação de suas massas. Considerando o ajuste linear para os valores de densidade medidos, observou-se somente uma pequena variação nos valores das densidades. Isto, de certa forma, é consistente com o procedimento de fabricação do vidro, uma vez que a diferença entre as amostras é a adição de um pequeno montante de dopante Yb_2O_3 . O ajuste de curva linear encontrou a seguinte relação entre a concentração da dopagem de Yb_2O_3 e a densidade: $d = 3.37 + 0.04N_{\text{yb}}$ em g/cm^3 . Utilizando uma reta para o ajuste pode-se observar uma variação máxima de 10% entre a amostra pura e a amostra mais dopada com itérbio.

Figura 4.2: Densidade do vidro PZABP em função da concentração de Yb_2O_3 . A dopagem de Er_2O_3 foi mantida constante em 1,0 % em peso em todas as amostras, exceto na pura.



Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

H. N. Ritland (RITLAND, 1955) mostra uma relação entre a densidade e o índice de refração em vidro borosilicato. O modelo eletrostático em meio dielétrico leva em consideração o efeito da polarizabilidade de cada íon componente do material e seu efeito nas interações das ligações químicas. Em seu modelo eletrostático o campo elétrico local que efetivamente polarizam os íons é dado por

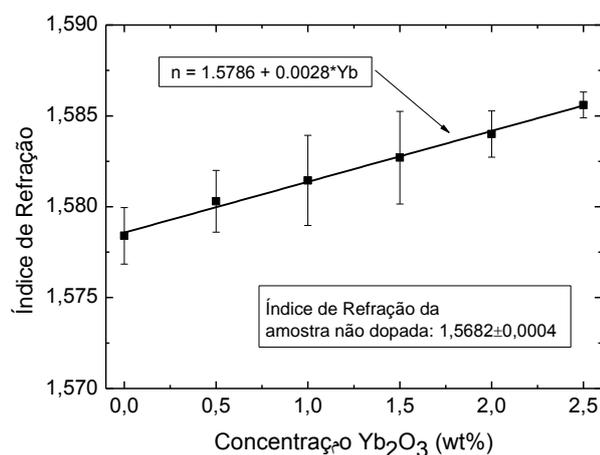
$$E_{loc} = E + bP \quad (4.2)$$

Onde E corresponde ao campo elétrico aplicado e P é a contribuição da polarização no meio dielétrico. O parâmetro b leva em consideração a organização entre as ligações elétricas dos dipolos. No caso especial em que os dipolos pontuais são arranjados aleatoriamente ou em uma rede cúbica, $b = 4\pi/3$. Uma vez que em materiais sólidos existe a possibilidade de sobreposição da distribuição de cargas com íons adjacentes, isto pode levar a uma redução das interações entre as polarizações a valores inferiores aos característicos. Para avaliar esta contribuição é necessário determinar a influência da codopagem Yb_2O_3 na matriz vítrea. Sendo assim, na próxima sessão serão investigadas as propriedades do índice de refração do vidro PZABP.

4.3 Índice de refração

Os efeitos da dopagem de Yb_2O_3 no índice de refração linear do vidro PZABP foram investigados utilizando um refratômetro do tipo Abbe. Inicialmente foi feita a calibração do equipamento com a amostra de teste. É importante ressaltar que as amostras foram devidamente polidas em duas faces perpendiculares. Esta precaução é importante para que se tenha a adequada visualização do padrão observado pela ocular, onde os detalhes se encontram no anexo. Medimos o índice de refração linear das amostras vítreas contendo Er_2O_3 com 1,0 % peso, com a concentração de Yb_2O_3 variando de 0,0 % peso, 0,5 % peso, 1,0 % peso, 1,5 % peso, 2,0 % peso e 2,5 % peso. As medidas apresentaram flutuações na terceira casa decimal. Este valor, apesar de pequeno, interferia na determinação do comportamento do índice de refração com a concentração do dopante. Para evitar resultados espúrios, as medidas foram feitas em dias alternados e utilizamos os valores médios encontrados. O resultado está mostrado na figura 4.3. Observamos um crescimento linear do índice de refração com a adição do dopante. Os valores encontrados estão de acordo com os resultados encontrados na literatura para vidros fosfatos (YOSHIYUKI, 2000) que estão no intervalo entre 1,49 a 1,63.

Figura 4.3: Índice de refração do vidro PZABP em função da concentração de Yb_2O_3 . A dopagem de Er_2O_3 foi mantida constante em 1,0 wt% em todas as amostras, exceto na pura.



Código de campo alterado

Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Foi observado um aumento de aproximadamente 0,46 % entre os valores do índice de refração da amostra pura e a mais dopada com Yb_2O_3 . Este valor torna-se apreciável levando-se em conta que Yb_2O_3 atua na composição da matriz como dopante, e não como modificador ou formador de rede.

Analisando o modelo proposto por H. N. Ritland (RITLAND, 1955) o parâmetro b , que já foi discutido na seção anteriormente, varia entre $0 \leq b \leq 4\pi/3$. O parâmetro $b = 0$ atende a relação de Newton-Drude dada por:

$$(n^2 - 1) \frac{M}{\rho} = 4\pi N_0 \sum_i f_i \alpha_i \quad (4.3)$$

Ou sendo $b = 4\pi/3$ é relativo à familiar relação Lorentz-Lorenz

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_0 \sum_i f_i \alpha_i \quad (4.4)$$

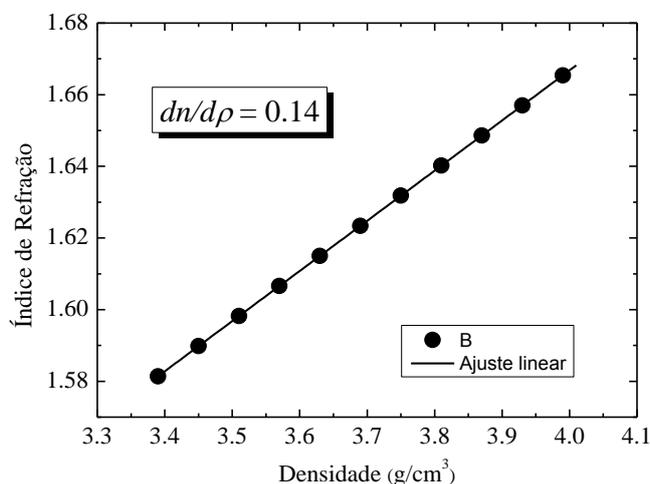
Onde N_0 é o número de Avogadro, ρ é a densidade e M é o peso molecular. Além desta delimitação, o parâmetro b proporciona também um método formal e conveniente para relacionar o índice de refração e a densidade.

Podesmos encontrar a medida da variação $\Delta n/\Delta\rho$ por meio da relação:

$$\frac{dn}{d\rho} = \frac{(n^2 - 1)(4\pi + bn^2 - b)}{8\pi n\rho} \quad (4.5)$$

De acordo H. N. Ritland (RITLAND, 1955), o valor empírico de b determinado pela inclinação da reta da figura 4.4, pode ter valores positivos ou negativos. No caso das variações de índice de refração e densidades decorrentes de expansões de origem térmicas, onde o índice de refração aumenta enquanto a densidade decresce, o parâmetro b terá valores altos e negativos. Neste caso, as mudanças na polarizabilidade iônica é o efeito dominante. A figura 4.4 foi obtida por meio do uso das retas de ajuste das variações do índice de refração e densidades, respectivamente, com a concentração de terras raras.

Figura 4.4 : Variações de índice de refração e densidades com a concentração de terras raras.



Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

De posse do índice de refração, podemos usar o valor obtido não apenas para projetos de fibras ópticas, por exemplo, porém pode ser usada também para análise do espectro de absorção usando a teoria de Judd-Ofelt.

4.4 Obtenção do espectro de absorção

A técnica de espectroscopia por absorção óptica é muito utilizada para a identificação de estruturas eletrônicas em meios sólidos, líquidos e gasosos. Conforme descrito no capítulo 1, tais medidas fornecem informações de grande importância a respeito da forma estrutural, tal como informações das energias relacionadas às bandas de transições eletrônicas. Quando o espectro de absorção é utilizado em meios inorgânicos, como os vidros investigados neste trabalho, duas informações são de grande relevância: para os vidros puros pode-se obter informações sobre variações de energia entre as bandas de valência e a banda de condução, assim como variações nos números de “defeitos” dentro da matriz. Para os vidros dopados com íons terras raras, as medidas de absorção das suas bandas aliadas à técnica de Judd-Ofelt, por exemplo, permitem que se faça estimativas de parâmetros espectroscópicos de grande relevância para desenvolver o comportamento de lasers e amplificadores ópticos.

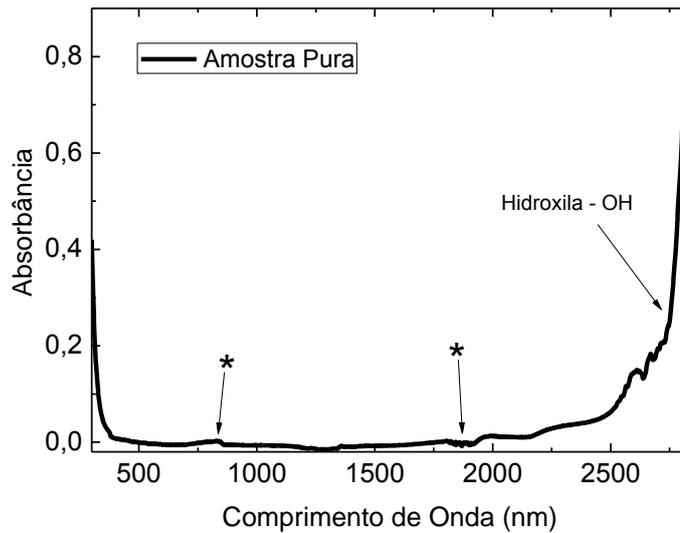
A janela óptica determinada por espectroscopia de absorção está no intervalo de 300 nm e 2700 nm. Ela é também conhecida como janela de transmissão e é dividida em duas fronteiras no espectro eletromagnético, sendo a primeira relacionada ao comprimento de onda longo e a segunda a comprimentos mais curtos. Nesse trabalho, as medidas dos espectros de absorção óptica das amostras foram feitas a temperatura ambiente utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR operando na região espectral entre 300 nm e 3000 nm. Na figura 4.5 foi analisada a amostra pura a fim de saber quanto os modificadores de rede afetam o fosfato.

Em relação à absorção ultravioleta observamos uma correlação com as mudanças estruturais, onde através do estudo das propriedades ópticas foi investigado a energia de banda proibida (bad gap) que será discutido com mais detalhes na próxima subseção. As aplicações de espectroscopia de absorção no ultravioleta são utilizadas ainda para determinar a quantidade de compostos contendo grupos absorventes, além de depender do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes.

Segundo Walter (WALTER 2000) a espectroscopia infravermelha é frequentemente usada para determinar o teor de -OH nos vidros. Ele também afirma que as bandas -OH parecem ser sensíveis à composição do hospedeiro. Alguns trabalhos (WALTER, 2000; JIANG, 1998; JIANG, 2000) tem sido realizados demonstrando as perdas na eficiência de luminescência relacionados com a concentração de íons terras raras na matriz hospedeira e a quantidade de impurezas do tipo -OH contidas nas mesmas. A perda por processos não radiativos através dos radicais -OH podem ser intensificados quando se aumenta a concentração de dopantes, uma vez que a alta concentração permite a migração de energia entre íons, o que aumenta a transferência de energia para grupos -OH, fazendo com que para altas concentrações o efeito seja mais intenso. O efeito de -OH tem sido mais investigado em vidros fosfatos uma vez que essas matrizes são mais susceptíveis à contaminação por -OH durante a preparação do vidro devido ao caráter altamente higroscópico do óxido de fósforo.

Vidros silicatos e fosfato são considerados os melhores, possuem a alta energia de fônon e a alta solubilidade de íons terras raras colocam os vidros de fosfato em destaque. Se compararmos ainda com outros vidros como, por exemplo, os silicatos, teluritos ou germanatos, os vidros fosfato bem como os boratos apresentam uma maior taxa de decaimento por processos não radiativos em função do gap de energia (DIGONNET, 2001).

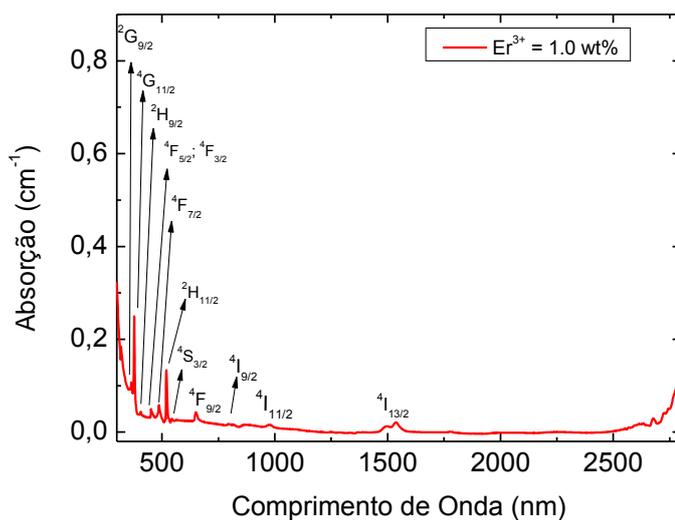
Figura 4.5: Absorção do vidro PZABP para os diversos comprimentos de onda da amostra pura. Os pontos marcados com asteriscos são devidos à troca da grade de difração do equipamento.



Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Para aplicações em fotônica, como por exemplo, em amplificação óptica, além da qualidade da matriz pura, é preciso conhecer as propriedades espectroscópicas dos íons dopantes incorporados na matriz. Por isto se faz necessário o estudo das propriedades do sistema vítreo dopado. A figura 4.6 por sua vez mostra o espectro da amostra PZABP dopada apenas com íons de Er^{3+} com concentração de 1.0wt%. As bandas observadas são atribuídas às transições do estado fundamental – $^4\text{I}_{15/2}$, para seus respectivos estados excitados, $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{G}_{9/2}$. O espectro apresentou alguns desnivelamentos devido à troca de grade de difração e detector do aparelho. Foi observado ainda a presença da hidroxila que normalmente é associado pelo coeficiente de absorção em 3000 cm^{-1} .

Figura 4.6: Absorção do vidro PZABP, da amostra dopada com Er^{3+} em função do comprimento de onda.

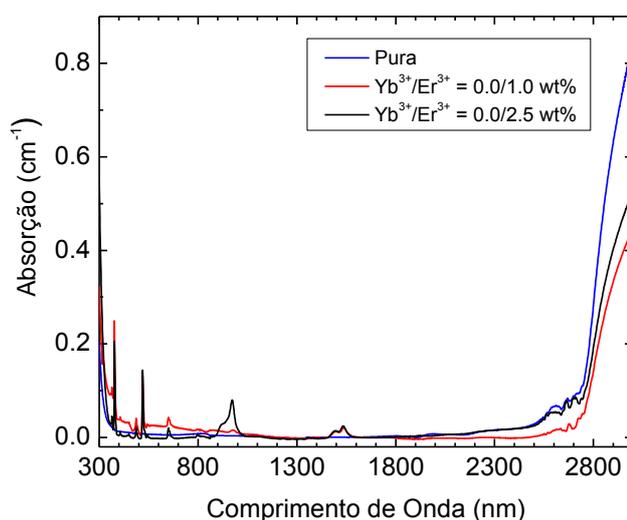


Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Na figura 4.7 temos o espectro típico de absorção das amostras pura, dopada com Er^{3+} - 1.0 % peso e Yb^{3+} - 2.5 % peso, mostrando as transições eletrônicas do estado fundamental para os diferentes estados excitados, tal espectro abrange a região óptica UV-IV. A banda de absorção intensa na região 980 nm, observada na amostra codopada, é referente à transição ${}^4\text{F}_{7/2} - {}^4\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} se sobrepondo à transição ${}^4\text{I}_{15/2} - {}^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} . Além disto, não foi observado deslocamento dos picos de absorção referente aos íons terras raras. A presença do Yb^{3+} na matriz ocasiona uma diminuição na janela óptica na região espectral referente aos menores comprimentos de onda, ou seja, uma diminuição na presença de hidroxila, que será melhor discutida posteriormente. A partir deste resultado é possível afirmar que os íons de Yb^{3+} incorporaram-se de forma homogênea na matriz, tendo em vista que as transições eletrônicas características desse íon foram observadas.

Para determinação do coeficiente de absorção de cada amostra, os resultados das medidas de absorbância foram transformados em coeficientes de absorção dividindo-os pelas espessuras das respectivas amostras. Destes resultados foi subtraída a linha de base devido a perdas intrínsecas, conforme mostrado na figura 4.7.

Figura 4.7: Espectros típicos de absorção dos vidros PZABP no intervalo espectral UV-IVP das amostras pura, dopada com Er_2O_3 (1,0 wt%) e codopadas com Yb_2O_3 com 0,0e 2,5 wt%.



Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Para nossa análise, as bandas de 520 nm e 1530 nm tiveram uma atenção especial, isso por que, a banda de 520 nm é considerada hipersensível, e a de 1530 nm é utilizada para fins de telecomunicações. Sabemos ainda em relação às transições em 1530 nm, que tal tem contribuição tanto de dipolo elétrico quanto de dipolo magnético (SESHADRI, 2009), e que há um alargamento na mesma. A banda de 520 nm é mais sensível a mudanças de simetria do que a de 1530 nm, sendo a de 520 nm caracterizada pela chamada transição hipersensível, que é normalmente denominada pelo operador efetivo $\Omega_2 U_{(2)}$ (MALTA, 2003) que será discutido posteriormente.

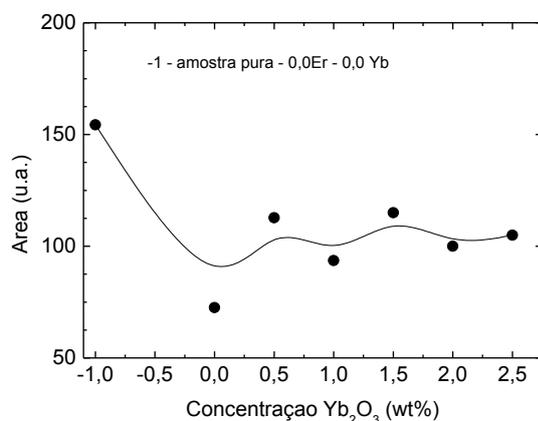
Observou-se então que não houve grandes alterações nas propriedades espectroscópicas da matriz devido à codopagem dos íons lantanídeos, exceto aquelas que possuíam a concentração mais baixa em relação a mais alta, que apresentou um leve aumento na curva, ou seja, a diferença está na intensidade da banda.

Foram analisados o espectro de absorção de todas as amostras, desde os atribuídos ao íon Er^{3+} para a amostra dopada e até os íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para as amostras codopadas, sendo Er^{3+} sempre fixo em 1,0 % em peso e Yb^{3+} indo de 0 a 2,5 % em peso, onde foi visto o comportamento da hidroxila com a variação do Yb^{3+} , que aparece na figura abaixo. Foi

observado ainda que com a introdução do Yb^{3+} para as diversas concentrações, um comportamento irregular ocorre em relação à área das amostras na região do infravermelho onde aparece o efeito da hidroxila.

Para estudarmos o efeito da concentração de terras raras na região de hidroxilas foram utilizadas as bandas de absorção na região entre 2000-3000 nm. Por meio de integração numérica foi determinada a área sob a curva nesta região e os resultados estão mostrados na figura 4.7. Observa-se que a amostra pura, sem terras raras, apresenta a maior concentração de $-\text{OH}$. A dopagem com 1,0wt% de Er^{3+} reduziu em aproximadamente 50% a quantidade de hidroxilas. Lembrando que a concentração de Er^{3+} é mantida constante, a inclusão de Yb^{3+} mostrou uma flutuação na quantidade destes radicais. Todavia, é evidente que há uma tendência de saturação do efeito com o aumento da concentração de Yb^{3+} . Este comportamento pode ser interpretado pela análise das propriedades eletroquímicas dos compostos. Com dados extraídos de uma tabela periódica dos elementos resumidos na Tabela 4.3, pode-se observar que os íons de Er, Yb apresentam raios iônicos com valores estimados muito próximos, na ordem de 176 pm enquanto H tem raio iônico da ordem de 37 pm. Além disto, os dois terras raras apresentam altos números de coordenação, entre 6 e 9, enquanto para H este número é próximo da unidade. No caso de substituições de terras raras por H, os primeiros necessitariam de um maior número de ligações com oxigênios para formarem seus respectivos óxidos, reduzindo a formação de hidroxilas.

Figura 4.8: Área da região IV (2000 nm a 3000 nm) do vidro PZABP para os comprimentos de onda das amostras pura, dopada com Er_2O_3 em 1,0 % em peso e codopadas com Yb_2O_3 de 0 a 2,5



Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Tabela 4.3: Propriedades eletromagnéticas de alguns compostos extraídos da tabela periódica.

Átomo	Raio atômico (pm)	Eletronegatividade	Número de Coordenação
Er	176	1,24	6, 7, 8, ou 9
Yb	176	1,10	6, 7, ou 8
H	37	2,20	1 ou 2
O	73	3,44	2, 3, 4, 6 e 8

Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

A competição entre essas ligações químicas é determinada pela sua eletronegatividade. Como é de conhecimento básico de química, não são encontradas na natureza ligações puramente iônicas ou puramente covalentes. Existem na realidade ligações com caráter iônico ou covalente, e isto é classificado de acordo com a sua diferença de eletronegatividade. A tabela 4.4 resume esta classificação.

Tabela 4.4: Diferença de eletronegatividade para cada tipo de ligação química.

Diferença de Eletronegatividade - Δ	Tipo de Ligação Química
$\Delta > 2,0$	Iônica
$0,4 < \Delta < 2,0$	Polar Covalente (ou Covalente com caráter parcialmente iônico)
$\Delta < 0,4$	Covalente

Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Utilizando os dados sobre a eletronegatividade da Tabela 4.3, foi calculada a diferença de eletronegatividade de cada uma das ligações químicas envolvidas nas substituições propostas anteriormente. Observa-se que as ligações químicas para formação dos óxidos de terras raras têm um caráter iônico, enquanto para formação dos radicais hidroxilas são polares covalentes. A alta diferença de eletronegatividade dos óxidos de terras raras os torna preferenciais nas ligações químicas competindo com as $-OH$, justificando assim a redução dos radicais com a inclusão de terras raras.

Tabela 4.5: Cálculo da diferença da eletronegatividade de cada uma das ligações químicas envolvidas, onde o sub-índice é a eletronegatividade.

Composto	Diferença de Eletronegatividade	Ligação
-OH	$\Delta = O_{3,44} - H_{2,20} = 1.24$	Polar Covalente
Er ₂ O ₃	$\Delta = O_{3,44} - Er_{1,24} = 2.20$	Iônica
Yb ₂ O ₃	$\Delta = O_{3,44} - Yb_{1,20} = 2.24$	Iônica

Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

A partir dos espectros de absorção foi feita uma análise da seção de choque de absorção, com o intuito de analisar parâmetros de eficiência, do *gap* de energia, assim como o estudo dos parâmetros fenomenológicos da teoria de Judd-Ofelt, para explicar as transições puras dentro da camada 4f, e todas as discussões serão apresentadas nas subseções seguintes.

a. Energia de *gap* óptico entre as bandas de valência e de condução

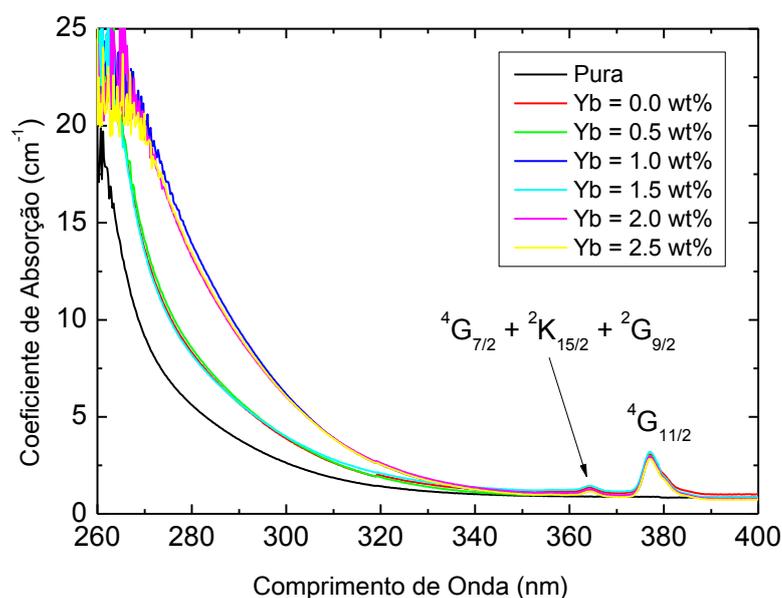
A energia de *gap* é obtida por meio das medidas de absorção, para tal estudo se fez necessário o uso das técnicas espectroscópicas para obter informações referentes a estrutura vítrea. Sabemos que o coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ nos dá diversas informações em relação ao meio, a depender do comprimento de onda da radiação incidente (SAITO, 2000). Agentes responsáveis pela absorção são em sua grande maioria devido a características da própria matriz vítrea, bem como dos dopantes, no nosso caso, os íons de Er³⁺ e Yb³⁺. Uma das principais características da matriz vítrea é a existência de uma grande diferença de energia entre os elétrons em uma banda de valência e os níveis da banda de condução (MOSTAFA, 2005). Para que uma barreira possa ser transposta é necessário fornecer energia na ordem de grandeza de elétron-volts (eV) aos elétrons da camada de valência. Esta energia está na faixa que localizam na região ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético. Então, estudar a absorção óptica na borda de absorção possibilita obtermos informações sobre a estrutura da banda e o *gap* de energia dos materiais. Sendo o nosso interesse as transições induzidas opticamente, pois tais medidas fornecem informação sobre transições eletrônicas entre pares de estados, onde nos dá a informação tais como: transição banda-banda, transição cauda-banda e *gap*-banda (YOUSELF, 2006).

Algumas reações químicas que acontecem no processo de formação e de fabricação do vidro, nem sempre possibilitam que todas as ligações químicas tornem-se eletricamente neutras (SAITO, 2000). Como discutido anteriormente, acontecem casos onde as ligações

ficam desequilibradas. Este desequilíbrio reflete-se em pequenas alterações na região de gap do material, onde, quanto maior a quantidade de defeitos localizados, maior a redução da energia de banda proibida (band gap). Sabe-se que nos vidros binários valores da diferença de energia óptica são afetados pela adição de íons modificadores na estrutura vítrea.

Medimos a região compreendida pela faixa espectral com comprimentos de onda entre 250 nm e 400 nm. As matrizes PZABP $x\text{Er}$ $y\text{Yb}$ mantém x fixo em 1,0 % em peso enquanto y varia entre 0 a 2,5 % em peso. Para se obter os coeficientes de absorção as medidas de absorbância foram corrigidas dividindo-se os seus resultados pelas espessuras de suas respectivas amostras. Os resultados típicos estão mostrados na figura 4.9.

Figura 4.9: Faixa espectral de comprimento de onda na região de 250 nm a 400 nm, do vidro PZABP $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ com Er_2O_3 1,0 wt % e Yb_2O_3 de 0 a 2,5 wt%, com os resultados corrigidos pela espessura da amostra, mostrando energia de gap em função do Comprimento de onda.



Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Foi observado nas medidas de absorção uma pequena redução na janela óptica devido a inclusão de Yb^{3+} como dopante. Tais resultados já foram observados anteriormente na literatura, atribuindo tal deslocamento espectral a redução no número de oxigênios não

ligados na rede (VALEUR, 2005). E foram ainda correlacionados com outros sistemas vítreos chegando à conclusão que, tal fato está ligado a algum tipo de mudança estrutural na rede vítrea (VALEUR, 2005). Em resumo, para nossa análise, foi visto que quanto maior for a quantidade de Yb^{3+} na estrutura, menor é a quantidade de oxigênios não ligados, proporcionando uma mudança na estrutura do sistema PZABP.

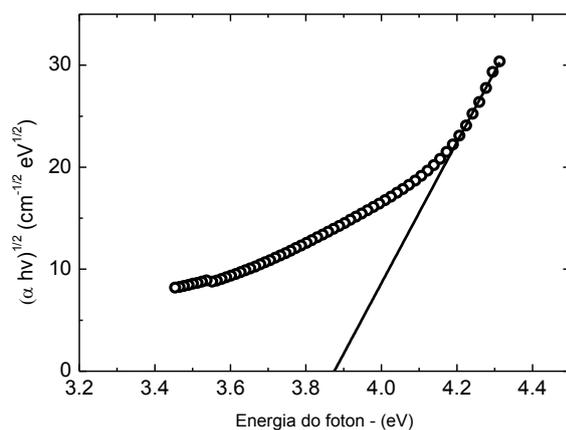
A energia de gap foi determinada a partir dos dados das medidas do coeficiente de absorção. Os dados foram normalizados de acordo com o modelo desenvolvido por Mott e Davis (MOTT; DAVIS, 1979):

$$\alpha(\nu) = \frac{D}{h\nu} (h\nu - E_{gap})^n \quad (4.6)$$

sendo $\alpha(\nu)$ o coeficiente de absorção de frequência ν e n varia em função das transições eletrônicas inter-bandas. Existem quatro possibilidades de transição que são consideradas, as transições permitidas indireta ($n = 2$) ou direta ($n = 1/2$) e as transições proibidas indireta ($n = 1/3$) ou direta ($n = 3/2$). O eixo que representava a absorção agora é $(\alpha E/D)^{1/2}$ onde $E = h\nu$ com $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$ e ν é a frequência. Já o eixo do comprimento de onda agora é a energia (eV). Foi usado um programa na linguagem Fortran, que inicialmente transformou os dados dos espectros de absorção de forma a linearizar as equações. O programa define retas com números de pontos crescentes a partir de um ponto inicial definido previamente. Para cada reta ajustada é determinado o parâmetro que define os erros (R^2). A melhor curva é escolhida com o R^2 mais próximo da unidade. Por fim foi realizada uma extrapolação linear e a partir daí determinada a banda de energia proibida.

Na figura 4.10 temos a relação de $(\alpha E)^{1/2}$ em função de $h\nu$ para a matriz vítrea PZABP pura, sendo α o coeficiente de absorção em cm^{-1} , h a constante de Planck e ν a frequência em cm^{-1} .

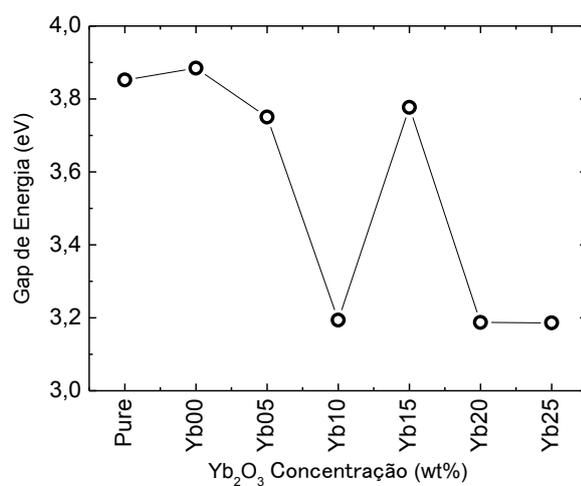
Figura 4.10: Relação de $(\alpha E)^{1/2}$ em função de $h\nu$ para a matriz vítrea PZABP pura, com ajuste linear da energia de separação óptica.



Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Dos resultados encontrados para $n = 1/2$, que é a transição indireta permitida, que acontece porque o vidro é uma estrutura amorfa, tendo transição assistida por fônons da rede, extraímos a figura 4.11 que relaciona a energia de gap em função da matriz vítrea PZABP desde a amostra pura até as com variações de concentração do Yb^{3+} .

Figura 4.11: Energia de gap transformada de comprimento de onda em eV em função da concentração de Yb_2O_3 . A dopagem de Er_2O_3 foi mantida constante em 1,0 wt% em todas as amostras, exceto na pura.



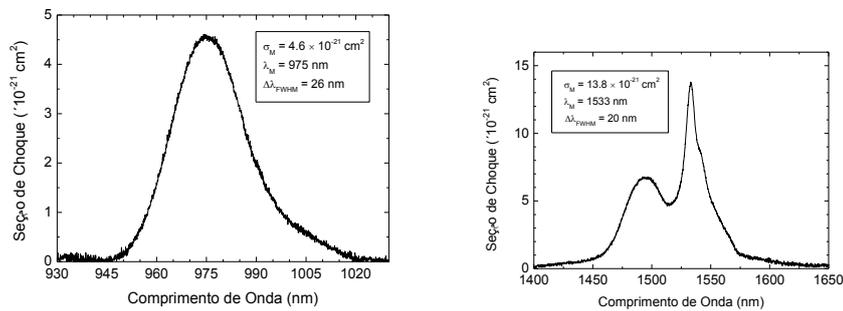
Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Observou-se que a energia de banda do gap óptico teve uma redução, isso ocorre devido às cargas negativas dos átomos de oxigênio não ligados que reduz a energia necessária para a excitação dos elétrons, ou seja, essa redução pode ser explicada pelas mudanças estruturais causadas na compressão da rede vítrea. Este resultado está em boa concordância com o que foi observado na redução da concentração de hidroxila discutido no item anterior.

b. Seção de choque de absorção

A partir dos espectros de absorção óptica em unidade de coeficiente de absorção (cm^{-1}) obtido experimentalmente e já discutido no início dessa seção, e sabendo também o valor da concentração de íons de Er^{3+} em $\text{íons}/\text{cm}^3$, foi possível determinar a dependência da seção de choque de absorção em função do comprimento de onda, usando a equação $\sigma_{abs} = \alpha/N$ (σ_{abs} é seção de choque de absorção em cm^{-1} , α é coeficiente de absorção em cm^{-2} e N concentração de íons absorvedores na amostra em cm^3). A figura 4.12 mostra os espectros das seções de choque de absorção para a amostra PZABP dopada apenas com Er^{3+} para as bandas de 980 nm e 1530 nm, não fizemos para as outras amostras porque o valor da seção de choque é constante e independe da concentração do dopante, só apresentaria variação quanto à banda de 980 nm para o íon dopante Yb^{3+} . A seção de choque é calculada dependendo dos valores do coeficiente de absorção, onde a absorção ocorre a partir do estado fundamental do íon absorvente.

Figura 4.12: Espectros das seções de choque de absorção em função do comprimento de onda, para a amostra PZABP dopada com Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para as bandas de 980 nm e 1530 nm.



Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Por ser um valor constante e independente da concentração do dopante foram apenas analisadas as amostras de nosso interesse a dopada com Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sendo esta última dopada com Yb^{3+} 2.5% wt. O valor obtido para as seções de choque foi de $\sigma_{\text{abs}(980)} = 4.6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ e para $\sigma_{\text{abs}(1530)} = 13.8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, então o observado aqui foi que a seção de choque em 1530 nm é um valor bastante alto se comparado ao valor da seção de choque em 980 nm. O valor alto, reflete em uma reabsorção do pico de fluorescência em 1530 nm em apenas alguns milímetros de comprimento de interação, e esse efeito é bastante evidente na amostra de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. A seção de choque é um dos importantes parâmetros de avaliação do potencial de utilização de um material na fabricação de dispositivos ópticos, ela reflete diretamente a eficiência do bombeamento.

c. Seção de Choque de Emissão

A seção de choque de emissão, bem como a de absorção, revelam parâmetros importantes para análise quanto ao potencial de utilização do material na fabricação de dispositivos ópticos (MINISCALCO, 1991). Uma maneira de se obter a seção de choque é utilizar o método descrito por McCumber. Ele desenvolveu uma das generalizações mais aceitas das equações de Einstein para determinar a seção de choque de determinadas transições. Esse método foi o usado nesse trabalho. As equações de Einstein permitem uma relação das taxas de absorção e emissão de uma transição, logo conhecendo a seção de choque de absorção e utilizando o método de McCumber obteve-se a forma de linha mostrada na figura 4.13. Isso foi usado para obter-se a seção de choque de emissão através da equação:

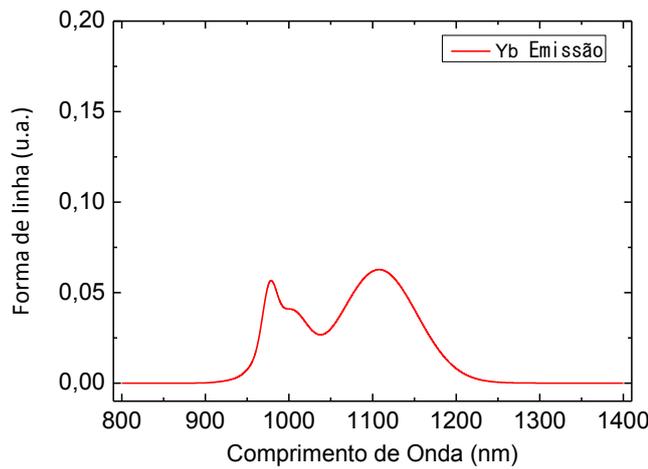
$$\sigma_{\text{emi}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \frac{Z_e}{Z_f} \exp\left[\frac{E_{if} - h\nu}{kT}\right] \quad (4.7)$$

sendo E_{if} a energia líquida para promover a transição, $h\nu$ a energia do fóton, k a constante de Boltzmann, Z_e/Z_f a razão entre as funções de partição dos multipletos dos estados excitado e fundamental, e T é a temperatura absoluta da amostra. Temos ainda que Z_e/Z_f de acordo com a lei de população, pode ser escrita como:

$$\frac{Z_e}{Z_f} = \frac{1 + \sum_{j=2}^n \exp(-E_{ej} / kT)}{1 + \sum_{j=2}^m \exp(-E_{fj} / kT)} \quad (4.8)$$

onde m e n representam a degenerescência do estado, E_{ej} e E_{fj} a separação entre os níveis Stark do estado excitado e fundamental, respectivamente. Logo, fazendo uso da teoria de McCumber, conhecendo a seção de choque de absorção já discutida e mostrada anteriormente, obteve-se o gráfico abaixo.

Figura 4.13: Forma de linha do Yb_2O_3 em função do comprimento de onda.



Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

A figura mostra forma de linha do Yb^{3+} , a partir da qual foi possível obter seção de choque de emissão, $\sigma_{\text{emi-Yb}}$, por meio da medida da $\sigma_{\text{abs-Yb}}$, em nosso vidro PZABP, e analisada, tendo em vista que nosso objetivo era obter uma forma de melhorar a seção de choque do Er^{3+} em nossa matriz, para uma melhor eficiência do sistema.

A perda de eficiência da excitação é parcialmente explicada pela transferência de energia entre íons terras raras excitados. Além disso, os íons também podem formar aglomerados. Dependendo dos detalhes do processo de fabricação, os aglomerados podem estar presentes mesmo em baixas concentrações e não podem ser ignorados, por outro lado,

podem ser estimados, considerando a relação entre amplificação óptica e as propriedades microscópicas do material.

Para uma melhor precisão em um modelo de amplificador com base em dois terras raras, é essencial fornecer dados sobre a transferência de energia entre eles. Logo, além do método de McCumber, foi estudada ainda a seção de choque de emissão através do modelo de Foster-Dexter. O objetivo foi fornecer dados sobre a transferência de energia entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} . Este modelo mostra a probabilidade de transferência de energia elétrica do tipo dipolo-dipolo entre doador e aceitador (P_{da}), e isto é feito por meio de:

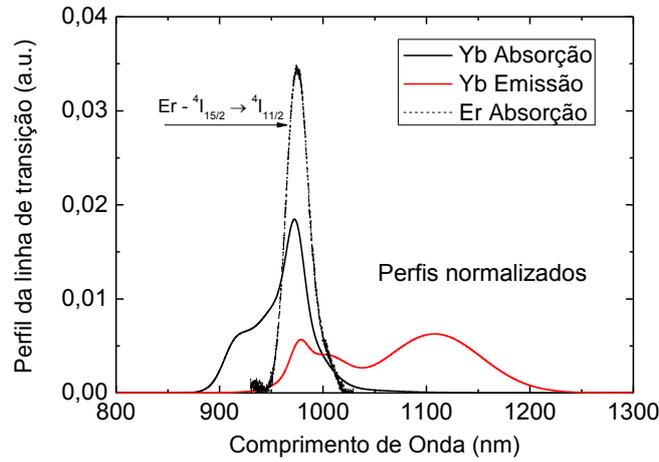
$$P_{da} = \frac{1}{\tau_d} \frac{3h^4 c^4}{4\pi n^4} \left(\frac{1}{R_{da}} \right)^6 \sigma_d \int \frac{f_d(E) \cdot F_a(E)}{E^4} dE \quad (4.9)$$

onde τ_d é o tempo de vida radiativo do doador, n é o índice de refração do hospedeiro, σ_d é a seção de choque de absorção do doador, R_{da} é a separação entre doador e aceitador, $F_a(E)$ e $f_d(E)$ são as funções de forma de linha normalizadas para a emissão de doadores e a absorção de aceptadores, e h e c são a constante de Plank e a velocidade da luz no vácuo, respectivamente. Podemos simplificar a equação anterior em termos de um raio crítico R_0 da seguinte forma:

$$P_{da} = \frac{1}{\tau_d} \left(\frac{R_0}{R_{da}} \right)^6 \quad (4.10)$$

O raio R_0 é a taxa de probabilidade de transição compatível à transição do nível, ou seja, corresponde ao caso quando $P_{da} \cdot \tau_d = 1$. Nesse caso, o raio crítico é definido como $R_{da} = R_0$. Para determinar o raio crítico, foi avaliada a integral de sobreposição na equação (4.9). Dessa forma, com as linhas de transição de emissão e absorção feitas por meio da normalização das seções de choque de emissão e absorção e está mostrada abaixo.

Figura 4.14: Perfil de linha de transição em função do comprimento de onda, mostrando a seção de choque de emissão do Yb_2O_3 .



Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

A taxa de transferência vista pelo perfil acima, é determinada pela distância do doador-aceitador em função da concentração de terras-raras. Para nosso propósito, foi considerado o caso da interação do vizinho mais próximo. Por tanto, apenas a fração $N_a/(N_a+N_d)$ de todos os doadores está sendo analisada, onde N_a e N_d são as concentrações do aceitador e doador. Uma demonstração dessa distância é vista por Quimby et al (QUIMBY, 1988) onde ele usa argumentos estatísticos elementares dados por p.

$$p = 1 - e^{-N_T (4\pi/3) R_{da}^3} \quad (4.11)$$

onde N_T é a soma das concentrações. R_{da} é a distância que existe uma probabilidade $(1-1/e)$ de encontrar o vizinho. Para uma distribuição aleatória, a distância dos íons aceitador e doador pode ser estimada como:

$$R_{da} \cong \frac{0.62}{\sqrt[3]{N_a + N_d}} \quad (4.12)$$

Com a equação acima é possível estimar valores para R_{da} .

d. Teoria de Judd-Ofelt

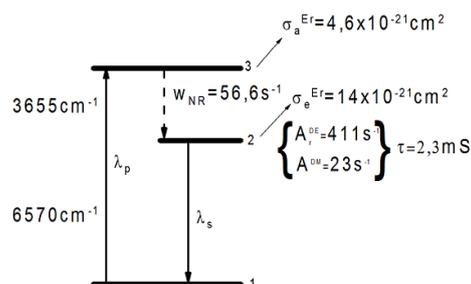
A teoria de Judd-Ofelt é um instrumento muito eficaz para estudar vidros dopados com terras raras. É usada para estudar parâmetros espectroscópicos, ou para prever forças das transições. Nesse trabalho, foi investigada, a influência do itérbio na matriz fosfato dopada com érbio, em relação aos parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt $\Omega_{\lambda=2,4,6}$, discutidos no anteriormente. Eles são obtidos, a partir do espectro de absorção óptica, já encontrado e discutido nesse capítulo, e de suas transições correspondentes para íons, no nosso caso o íon de Er^{3+} . Judd-Ofelt é utilizado como modelo, para a investigação espectroscópica em diversos meios como matrizes vítreas (KADONO, 2000). Para obtermos esses parâmetros, se faz necessário realizar um ajuste de curva, comparando dados experimentais com o modelo teórico, de forma que as bandas de absorção foram reproduzidas usando componentes espectrais de Gauss para remover as perdas na linha de base. Tais parâmetros, usados juntamente com a seção de choque discutida acima, nos dão informações a respeito do desempenho e da eficiência do material luminescente. Eles refletem ainda em mudanças na matriz que contém o íon terra rara. Além das medidas experimentais dos espectros de absorção, devemos usar também o índice de refração e os valores dos três elementos da matriz $U^{(2)}$, $U^{(4)}$ e $U^{(6)}$, relativo a cada nível eletrônicos da configuração $4f^n$ medido (JORGENSEN, 1983).

Judd-Ofelt nos fornece parâmetros que são de certa forma sensíveis à matriz vítrea e refletem a assimetria do campo cristalino local em torno do íon terra rara, o parâmetro Ω_2 está relacionado com as transições hipersensíveis e obedece a regra de seleção para dipolo elétrico, já os parâmetros Ω_4 e Ω_6 estão relacionados a rigidez e a viscosidade do vidro hospedeiro, o Ω_4 também está relacionado ao efeito de covalência ao longo do alcance da rede (PAYNE, 1992). Todos os parâmetros foram discutidos com detalhe no capítulo anterior. Para obtermos tais parâmetros se fez necessário utilizar as bandas ${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^2\text{F}_{3/2}$ e ${}^2\text{H}_{9/2}$.

Os valores dos parâmetros obtidos foram $\Omega_2 = 19.4 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, $\Omega_4 = 2.93 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, $\Omega_6 = 5.3 \times 10^{-20} \text{cm}^2$. O valor observado em Ω_2 é uma consequência da distribuição radial da ligação do íon terra rara, tendo em vista que $\Omega_2 \propto 1/r^{s+1}$, isso nos diz que quando Ω_2 aumenta, diminui a distância entre o íon terra rara e o campo cristalino.

A figura abaixo está indicando as rotas de relaxação para os estados ${}^4\text{I}_{11/2} - {}^4\text{I}_{13/2}$ (980nm) e ${}^4\text{I}_{13/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ (1530nm) que são os que apresentam maior relevância.

Figura 4.15: Níveis de energia com alguns parâmetros, indicando as rotas de relaxação para os estados ${}^4I_{11/2} - {}^4I_{13/2}$ (980nm) e ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ (1530nm) que são os que apresentam maior relevância.



Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

A tabela abaixo apresenta alguns resultados dos parâmetros fenomenológicos que nos permite revelar características espectroscópicas dos íons Er^{3+} nos vidros PZABP. Os resultados mostrados consistem na energia de transição de alguns níveis, probabilidade de transição radiativa de dipolo elétrico A^{DE} , probabilidade de transição radiativa de dipolo magnético A^{DM} , probabilidade de transição não radiativa W_{NR} e a taxa de ramificação β , ou seja, a relação de intensidades de algumas transições eletrônicas.

Tabela 4.6: Probabilidade de transição radiativa de dipolo elétrico ADE e de dipolo magnético ADM, probabilidade de transição não radiativa WNR e a taxa de ramificação β .

Rota	Energia (cm ⁻¹)	$A^{DE}(s^{-1})$	$A^{DM}(s^{-1})$	$W_{NR}(s^{-1})$	$\beta(\%)$
${}^4I_{9/2} - {}^4I_{11/2}$	2270	3	2	1.52×10^5	1
${}^4I_{9/2} - {}^4I_{13/2}$	5925	192		~ 0	44
${}^4I_{9/2} - {}^4I_{15/2}$	12497	244		~ 0	56
Tempo de vida radiativo		2.3 mS			
${}^4I_{11/2} - {}^4I_{13/2}$	3655	67	7	56.6	10
${}^4I_{11/2} - {}^4I_{15/2}$	10227	578		~ 0	89
Tempo de vida radiativo		1.5 mS			
${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$	6570	411	23	~ 0	100
Tempo de vida radiativo		2.3 mS			

Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Após esta investigação de análise da assimetria do campo cristalino em torno dos íons terras raras fornecendo os parâmetros fenomenológicos e com o objetivo de entender a eficiência da emissão e sua potencialidade de utilização nas amostras PZABP foram feitas medidas de luminescência, tempo de vida, largura de banda e hipersensibilidade, com seus respectivos resultados descritos a seguir.

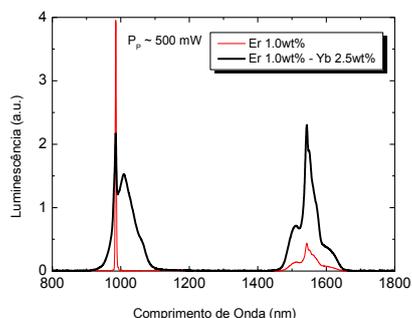
4.5 Luminescência

A luminescência está relacionada a transições eletrônicas de um sistema seguido de emissão de um fóton, tal transição pode acontecer entre níveis eletrônicos excitados para quaisquer níveis permitidos de menor energia (SCHIAVON, 2015) e a fotoluminescência é usada para analisar a eficiência de emissão de um íon quando esse é excitado por uma fonte externa de radiação, dessa forma determinamos experimentalmente quais comprimentos de onda serão emitidos radiativamente de forma eficiente. A seguir apresentaremos o espectro de emissão de nossas amostras PZABP no intervalo de 800 a 1800 nm, onde foram observados aspectos das bandas de emissão de 980 nm e 1530 nm, bem como a largura dessas bandas.

As emissões em 980 e 1530 nm foram analisadas com o intuito de expandir a janela de amplificação óptica de telecomunicações, em conjunto com amplificadores já existentes (YU, 2008), o que não foi observado em nossa matriz, o que revela que tal matriz é boa para amplificação, tendo em vista que o Upconversion reduz a população efetiva do nível $^4I_{13/2}$ e é algo que não é desejado (RIGHINI, 2001), para tal avaliação, os nossos sistemas vítreos codopados foram excitados com laser 976nm variando as potências de 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mW, para todas as potências os perfis são semelhantes e não apresentaram Upconversion. Em relação às propriedades ópticas, os vidros fosfatos têm alta transparência na região do ultravioleta, mas apresentam alta energia de fônons, o que favorece processos não-radiativos, o que foi observado em nossa matriz é que tais processos não influenciaram nas propriedades espectroscópicas.

Detectamos duas bandas de luminescência correspondente aos espectros característicos de íons de érbio (Er^{3+}) em vidro nas regiões 980 nm e 1530 nm. A figura 4.16 é referente apenas às amostras PZABP com Er^{3+} 1% em peso e com Er^{3+} 1% e Yb^{3+} 2.5% em peso, para uma melhor visualização, elas foram normalizados pela área total do espectro, tal normalização possibilitou a observação das modificações devido à introdução do Yb^{3+} , vimos um claro aumento da intensidade da banda, tais análises foram obtidas tomando o devido cuidado para obtermos resultados de ambas amostras o mais próximo possível.

Figura 4.16: Espectro de luminescência em função do comprimento de onda, para o vidro PZABP com Er^{3+} 1% em peso e com Er^{3+} 1% e Yb^{3+} 2.5% em peso, com a área normalizada.



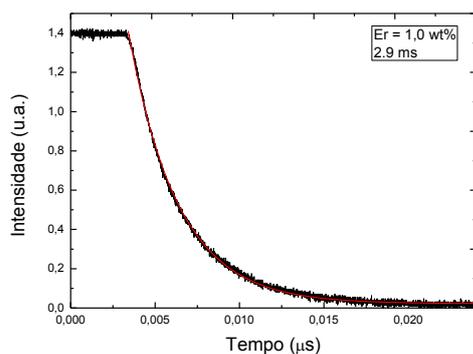
Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

A inclusão do Yb^{3+} se deu a fim de melhorar o sistema estudado, os vidros PZABP foram sintetizados no sistema co-dopado $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, de modo que o Yb^{3+} pudesse ser o principal íon absorvedor em 980 nm, com conseqüente transferência de parte de sua energia para o Er^{3+} , aumentando sua emissão em 1530 nm. A emissão da banda larga em 980 nm tanto do íon Yb^{3+} quanto do Er^{3+} aumentou com a presença do Yb^{3+} no vidro, o aumento da luminescência indica que está ocorrendo uma transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} com aumento da emissão em 1530 nm.

4.6 Tempo de Vida

Com o intuito de analisar as eficiências quânticas das emissões do Er^{3+} em 1530 nm e do Yb^{3+} em 980 nm, assim como os mecanismos de transferência de energia entre estes íons, foi analisado o comportamento dos tempos de vida em função da concentração do dopante. O tempo de vida de luminescência (τ) é dito como o tempo médio no qual o sistema permanece no estado excitado, depois de interrompida a fonte de excitação, o tempo de vida do estado excitado está relacionado com a probabilidade de transição radiativa (FRANCINI, 2000). As curvas de decaimento apresentaram formas bem semelhantes, na figura abaixo, é apresentado uma curva característica que foi obtida por meio do experimento com chopper e o laser de argônio multiline, para as medidas do tempo de vida da amostra vítrea PZABP com Er^{3+} em 1% peso e Yb^{3+} variando de 0 a 2,5% peso, as curvas de emissão foram obtidas sob excitação em 976 nm, e todas apresentaram perfis de decaimento exponencial de primeira ordem, indicando boa homogeneidade do ambiente químico ao redor do íon terra rara.

Figura 4.17: Medida do tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} dos sistemas vítreos co-dopados.

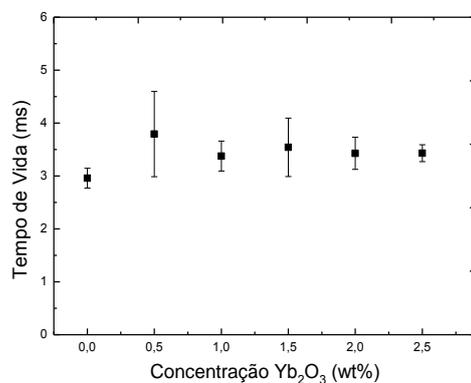


Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Sabemos que o tempo de vida de uma emissão é dado quando a intensidade da luminescência decai para $1/e$, obtida através do ajuste exponencial da curva de decaimento.

Foi feito uma média a partir de algumas medidas realizadas para diferentes aparatos experimentais, para confirmar os dados obtidos, tais aparatos já foram descritos nesta dissertação (em anexo), a média é apresentada abaixo em forma de gráfico, junto com a tabela obtida.

Figura 4.18: Tempo de vida do vidro PZABP em função da concentração do Yb^{3+} de 0 a 2,5 wt% e Er^{3+} constante em 1,0 wt%.



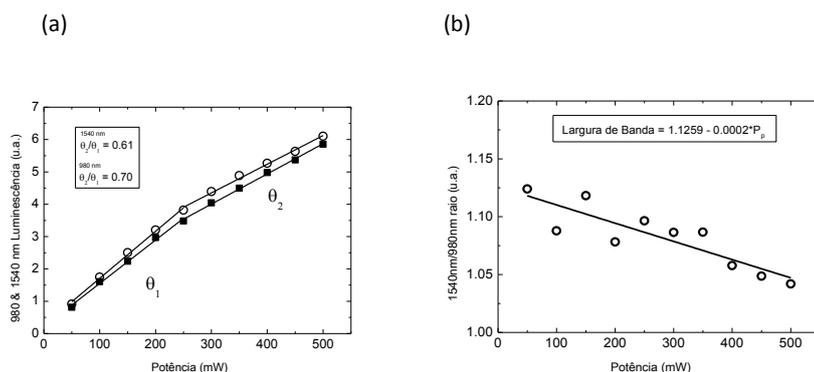
Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Yb ₂ O ₃ (wt%)	Tempo de Vida (ms)
0,0	3,0
0,5	3,4
1,0	3,4
1,5	3,5
2,0	3,4
2,5	3,4

Os resultados dos tempos de vida se mostraram semelhantes, ou seja, praticamente constantes para as diferentes concentrações de Yb³⁺, apenas algumas flutuações, o valor médio foi de 3.4 ms, estes valores estão de acordo com valores encontrados na literatura para sistemas fosfatos (KESAVULU, 2015). Por fim, vimos que o valor de 3.4 ms para estas amostras indica que a eficiência quântica do nível analisado permanece inalterada com a presença do Yb³⁺, uma vez que o vidro sem Yb³⁺ apresentou tempo de vida de aproximadamente 3 ms, dessa forma podemos inferir que não há evidências do efeito "concentration quenching", que é um fenômeno que reduz o tempo de vida de estados excitados nos vidros mais utilizados, como silicato, por exemplo (RIGHINI, 2001), tendo em vista que os efeitos na transferência de energia se deram de forma pequena em relação a dopagem.

Para uma análise melhor quanto à luminescência, foi feito um gráfico para a largura de banda, que é mostrado a seguir.

Figura 4.19: (a) Largura de Banda e (b) Razão das larguras de banda.



Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Foi observado um comportamento análogo das bandas de forma crescente quanto à largura de banda em relação às emissões de 980 nm e 1530 nm. A fim de constatar o que estava acontecendo, foi feita a razão entre as larguras de 1530 nm e 980 nm, e foi observado um comportamento levemente decrescente, tal comportamento pode indicar que está acontecendo o fenômeno de emissão estimulada, no entanto, foi algo que requisitou uma atenção, tendo em vista que as amostras possuem uma espessura muito pequena na ordem de mm, então procuramos outra forma para analisar e entender o que estava acontecendo, para tanto analisamos a hipersensibilidade de nossa matriz e discutiremos a seguir.

4.7 Hipersensibilidade

Alguns aspectos da teoria das intensidades de transições 4f-4f aplicadas a matérias vítreos foram discutidos anteriormente, onde algumas características das interações e mecanismos de acoplamento dinâmico de intensidades 4f-4f foram expostas e o ponto que chamou a atenção foi a justamente a contribuição que o mecanismo de acoplamento dinâmico possui na intensidade das interações, a qual nos fornece informações sobre a hipersensibilidade (MALTA, 2003). Apresentaremos aqui alguns resultados obtidos a este respeito.

Existem algumas bandas que são ditas hipersensíveis, aqui analisamos o pico da banda em 530 nm, e observamos que tal banda obedece às regras de seleção, que são, $|\Delta J| \leq 2$, $|\Delta L| \leq 2$ e $\Delta S = 0$, sabendo ainda que uma transição para ser considerada hipersensível deve também ter um valor de $U^{(2)}$ grande, foi analisado também o pico da banda em 1530 nm, os valores de U_{λ} foram obtidos e expostos abaixo, tanto para o pico de 530nm quanto para o de 1530 nm.

Tabela 4.7: Valores do operador tensor unitário.

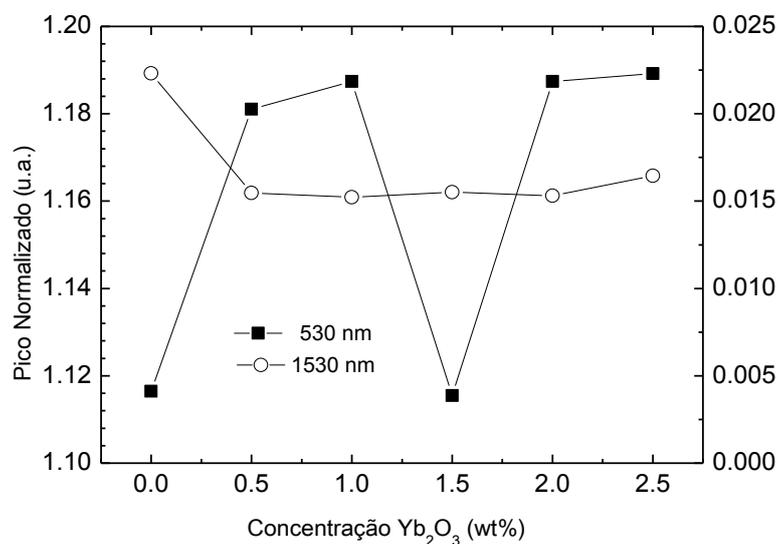
	$U^{(2)}$	$U^{(4)}$	$U^{(6)}$
Pico da banda 530 nm	0.7158	0.4138	0.0927
Pico da banda 1530 nm	0.0195	0.1172	1.4325

Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

Sabemos ainda que o fator que realmente caracteriza uma transição hipersensível é o operador $\Omega_2 U^{(2)}$, onde Ω_2 é o parâmetro fenomenológico de Judd-Ofelt (MALTA, 2003), utilizando tal valor, calculado anteriormente, percebemos que mais uma vez corrobora para o

fato de a banda de 530 nm ser hipersensível, de forma a fazer uma comparação, abaixo é mostrado um gráfico que caracteriza a hipersensibilidade de ambas bandas, 530 nm e 1530 nm.

Figura 4.20: Intensidade da hipersensibilidade das bandas 530 nm e 1530 nm em função da concentração do Yb^{3+} de 0 a 2,5 wt% e Er^{3+} constante em 1,0 wt%.



Fonte: Autora desta dissertação, 2018.

É visto que o pico mudou a amplitude conforme acrescentamos Yb^{3+} , isso significa que houve uma mudança no entorno do Er^{3+} , ou seja, há uma indicação de que o Er^{3+} esteja sentindo a presença dos íons de Yb^{3+} no meio, tal indicação de que os íons estejam próximos, pode nos revelar que há uma probabilidade de transferência de energia.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Foi apresentado neste trabalho um estudo experimental, usando diferentes técnicas, como por exemplo, absorção e emissão da luz, com o intuito de caracterizar e investigar as propriedades espectroscópicas da matriz vítrea fosfato dopada com Er^{3+} e codopada com concentrações de Yb^{3+} variando de 0 a 2,5 wt%. Além disso, a análise geral dos dados experimentais e os cálculos foram desenvolvidos com o objetivo de estudar as propriedades estruturais e ópticas do material.

A variação de concentração mostrou para as medidas de densidade uma pequena flutuação, após o ajuste linear da curva, no entanto, isso já era esperado, devido ao processo de fabricação do vidro, levando em consideração a adição do Yb^{3+} . O índice de refração teve um resultado similar, tais medidas apresentaram uma variação na terceira casa decimal, porém o resultado obtido está de acordo com os resultados encontrados na literatura. Uma relação entre o índice de refração e a densidade mostrou que o efeito dominante se deu por meio das mudanças na polarizabilidade.

Dos resultados para os espectros de absorção óptica, foi visto que a incorporação do Er^{3+} e do $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ na matriz, se deu de forma homogênea na matriz fosfato, uma vez que as transições eletrônicas desses íons foram observadas. Outra relação foi a presença de hidroxila (OH^-) revelando o comportamento das propriedades eletroquímicas, como a diferença da eletronegatividade dos óxidos, justificando a redução dos radicais com a inclusão de tais óxidos. Outro fato, tirado dos espectros de absorção, está ligado a informações a respeito do *Gap*, o qual teve uma pequena redução mostrando um deslocamento espectral a redução no número de oxigênios não ligados na rede, proporcionando uma mudança estrutural do sistema. Os parâmetros de Judd-Ofelt revelaram pouca alteração na estrutura cristalina. Por fim, o valor de Ω_2 retirado também dos espectros de absorção, se apresentou como o mais sensível a estrutura do vidro.

Quanto à secção de choque de absorção, é observado que o valor em 1530 nm é relativamente alto se comparado a 980 nm, isso reflete em uma reabsorção do pico de fluorescência em 1530 nm, o que reflete diretamente a eficiência do bombeamento. Partindo desse pressuposto, temos ainda a secção de choque de emissão, que mostrou a taxa de transferência determinada pela distância doador-aceitador em função da concentração dos íons terras raras. Uma última análise, foi quanto as bandas hipersensíveis, onde tais obedeceram as regras de seleção, e observou-se que ao acrescentar Yb^{3+} o pico mudou a

amplitude, o que induz a uma mudança no entorno do Er^{3+} e que pode revelar uma probabilidade de transferência de energia.

Para o tempo de vida, não houve alterações, uma vez que o vidro sem Yb^{3+} apresentou um tempo de vida praticamente igual aos vidros com Yb^{3+} , e a partir daí pode concluir que não evidências do efeito concentration quenching.

O vidro fosfato aqui apresentado mostrou uma boa solubilidade dos íons terras raras, tornando-se uma boa escolha para aplicação em amplificação óptica. Os parâmetros espectroscópicos utilizados foram comparados com de outras matrizes. O que pode se concluir até aqui, foi que os resultados obtidos estão totalmente de acordo com os encontrados na literatura, e eles indicam que o sistema aqui apresentado, é excelente para se obter amplificação óptica. E tal matriz servirá ainda como guia para trabalhos futuros. Sendo assim, uma das perspectivas apresentadas para trabalhos futuros seria a formulação bem como o desenvolvimento de um modelo numérico na linguagem Fortran, que simulasse o comportamento real do amplificador em algumas condições, com o intuito de modelar um amplificador óptico simples, rápido e preciso para otimizar amplificadores dopados com terra rara, onde estaríamos particularmente interessados em amplificadores de fibra dopada com Er^{3+} e teríamos como finalidade também observar os efeitos da codopada com Yb^{3+} , isso para a matriz a base de fosfato quanto para matrizes a serem desenvolvidas. Onde o modelo seria estabelecido a partir das equações de taxa de dinâmica populacional dos íons terra rara, bem como, a análise da propagação do feixe de bombeio, sinal e absorção do estado excitado. Um breve estudo foi realizado sobre tais equações de taxa e mostrado no capítulo dois.

REFERÊNCIAS

- ALVES, Oswaldo Luiz; GIMENEZ, Iara de Fátima; MAZALI, Italo Odone. Vidros. **Cadernos temáticos – Química nova**. Campinas, p. 9-20, fevereiro 2001.
- AMARAL, Dayanne Fernandes. **Uso da luminescência do eu³⁺ no estudo da vizinhança local e da transferência de energia Yb³⁺ - Eu³⁺ em nanocristais óxidos**. 113 f. Tese (Mestrado em Física) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2010.
- ASSUMPÇÃO, Thiago Alexandre Alves et. al. Estudo da emissão azul em vidros de germanato codopados com tm³⁺:yb³⁺ e tm³⁺:nd³⁺. **Boletim Técnico da FATEC-SP**. São Paulo, p.11 a 13, Julho 2007.
- ATKINS, Peter; PAULA, Julio; FRIEDMAN, Ronald. **Quanta, matter and change: a molecular approach to physical chemistry**. 1. ed. New York: W. H. Freeman and company, 2009.
- BATALIOTO, Fernando. **Caracterização espectroscópica de vidros fluoraindogalato dopados com Nd³⁺ e com Nd³⁺ e Yb³⁺**. 143 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2000.
- BECKER, P.C.; OLSSON, N.A.; SIMPSON, J. R. **Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Fundamentals and Technology**. USA: Academic Press, 1998.
- Bi, W. G.; Tu, W. Bowing parameter of the band-gap energy of GaN_xAs_{1-x}. **Applied Physics Letters**. American, p. 1608, 1997.
- BROW, Richard K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. USA, p. 1-28, 2000.
- CAMARGO, Andrea Simone Stucchi. **Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺**. 193 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- CAMPBELL, J. H.; SURATWALA, T. I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. **Journal of Non-Crystalline Solids**. p. 318-341, 2000.
- COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. **Quantum Mechanics**. 1. ed. Wiley, 1977.
- COSTA, Leandro de Santana. **Investigação da eficiência quântica de luminescência pela teoria de Judd-Ofelt: Aplicação aos vidros Aluminossilicato de Cálcio dopados com Érbio**. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.
- DEMTRÖDER, Wolfgang. **Laser spectroscopy 1: Basic principles**. 5. ed. Germany: Springer, 2014.

- DEMTRÖDER, Wolfgang. **Laser spectroscopy: Basic concepts and instrumentation**. 3. ed. Germany: Springer, 2003.
- DEPARTAMENTO DE INDÚSTRIA DE BASE DO BNDES. **Terras-raras: situação atual e perspectivas**. Brasília.
- DIMITRIEV, Y.; YARDANOV, ST.; LAVOV, L. The structure of oxide glasses containing SeO₂. **Journal of Non-Crystalline solids**. p. 410-415, 2001.
- DIMITROV, V.; KOMATSU, T. Classification of simple oxides: A polarizability approach. **Journal of Solid State Chemistry**. p. 100-112, 2002.
- DOMINGUES, Renata Oliveira. **Análise Térmica em Vidros Fluorogermanatos Contendo Íons Terras Raras**. 78 f. Dissertação (Mestrado em Física aplicada) – Departamento de física, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013.
- EHRT, Doris; HEIDEOPRIEM, Heik Ebendorff. Spectroscopic properties of Eu³⁺ and Tb³⁺ ions for local structure investigations of fluoride phosphate and phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. Germany, p. 205-216, 1996.
- FERNANDES, Roger Gomes. **Síntese e caracterização de vidros transparentes contendo metais pesados e para aplicação em fotônica**. 43 f. TCC (Licenciatura em Física) - Departamento de Ciências Exatas, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas/MG, 2010.
- FIGUEIREDO, Marcio da Silva. **Avaliação óptica de vidros teluritos preparados com Er³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺ para aplicação em fotônica**. 63 f. Tese (Doutorado em Ciência dos materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilhas Solteiras, 2013.
- FRANCINI, R. et al. Spectroscopy of Er³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺-doped phosphate glasses. **Optical Materials**. Italy, p. 417-425, 2000.
- GOMYO, A. et al. Evidence for the existence of an ordered state in Ga_{0,5}In_{0,5}P grown by metalorganic vapor phase epitaxy and its relation to band-gap energy. **Applied Physics Letters**. American, p. 673, january 1987.
- GONÇALVES, Tássia de Souza. **Caracterização estrutural e espectroscópica de vidros fluorosfosfatos dopados e co-dopados com Er³⁺ e Yb³⁺**. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- GUPTA, P. K. Non-Crystalline solids: Glasses and amorphous solids. **Elsevier**, rio de janeiro, vol 195, febr. 1995.
- GUPTA, Prabhat K. Non-Crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Elsevier**. USA, p. 158-164, february 1996.
- HODGSON, S. N. B.; WENG, L. Chemical and sol-gel processing of tellurite glasses for optoelectronics. **Journal of materials science: materials electronics**. p. 723-733, 2006.

- HOLLAS, J. Michael. **Modern Spectroscopy**. 4. ed. U.S.A.: Wiley, 2004.
- INSTITUTO TECNOLÓGICO DA AERONÁUTICA – ITA. **Comportamento dinâmico do modulador eletroóptico de ondas caminhanteres**. São José dos Campos: ITA, 1998.
- JANUSIK, M. Makowska et al. Nonlinear optical phenomena in the $Al_2O_3 - P_2O_5$, Er- and Yb- doped silica glasses. **IOPscience**. UK, p. 43-47, september 1999.
- JIANG, Shibin et al. Er^{3+} -doped phosphate glasses for fiber amplifiers with high gain per unit length. **Journal of Non-Crystalline Solids**. USA, p. 364-368, 2000.
- JIANG, Shibin; MYERS, Michael; PEYGHAMBARIAN, Nasser. Er^{3+} doped phosphate glasses and lasers. **Journal of Non-Crystalline Solids**. USA, p. 143-148, 1998.
- JORGENSEN, C. K.; REISFELD, R. Judd-Ofelt parameters and chemical bonding. **Journal of the less common metals**. 1983.
- JORGENSEN, C. K.; REISFELD, R. Judd-Ofelt parameters and Chemical bonding. **Journal of the less**, 1983.
- KADONO, K. et al. Judd-Ofelt analysis and luminescence property of Tm^{3+} in Ga_2S_3 - GeS_2 - La_2S_3 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. p.75-80, 2000.
- KADONO, K. et al. Judd-Ofelt analysis and luminescence property of Tm^{3+} in GaS - GeS - LaS glasses. **Journal of non-crystalline solids**, 2000.
- KNOWLES, J. G. et al. Phosphate glasses for tissue engineering: Part 1. Processing and characterization of a ternary-based P_2O_5 - CaO - Na_2O glass system. **Biomaterials**. London, p. 491-499, 2003.
- KRISHNAN, Knnan M. **Fundamentals and applications of magnetic materials**. 9. ed. Washington: Oxford University Press, 2016.
- LI, L. et al. Short cladding-pumped Er/Yb phosphate fiber laser with 1.5 W output power. **Applied Physics Letters**. Arizona, p. 2721-2723, 2004.
- LIAO, Meisong et al. Spectroscopic properties of Er^{3+}/Yb^{3+} codoped fluorophosphate glasses. **Journal of Luminescence**. China, p. 139 – 144, august 2006.
- LIMA, Clarissa Luiza Justino. **Vidros fosfatos de metais de transição**. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.
- MALTA, Oscar L.; CARLOS, Luíz D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**. Recife-PE, p. 889-895, vol. 26, n. 6, março 2003.
- MANZANI, Danilo et al. 1.5 μm and visible up-conversion emissions in Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped tellurite glasses and optical fibers for photonic applications. **Journal of Materials Chemistry**. Cambridge, p. 16540–16545, June 2012.

- MARTINS, Vanessa Menezes. **Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} e pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS**. 280 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 2013.
- McCumber, D. E. Einstein relations connecting broadband emissions and absorption spectro. **Physic Review**, november 1964.
- McCumber, D. E. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra. **Physic Review**. November 1964.
- MELLO, Laura Bissoli. **Propriedades estruturais e óticas de vidros germanonifosfato dopados com íons terras raras**. 136 f. Dissertação (Mestrado em química inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- MINISCALCO, W. J. QUIMBY, R. S. General procedure for the analysis of Er cross section. **Optics Letters**, 1991.
- MINISCALO, W. J.; QUIMBY, R. S. General procedure for the analysis of Er^{3+} cross sections. **Optical Letters**. p. 258-260, 1991.
- MOSTAFA, E. The uncertainties of the calculated optical basicity from the optical band gap and the refractive index for oxide glass systems. **Journal of Applied Sciences**, 2005.
- MOSTAFA, E. The uncertainties of the calculated optical basicity from the optical band gap and the refractive index for oxide glass systems. **Journal of Applied Sciences**. 2005.
- NEWTON, Roger G. **Scattering theory of waves and particles**. Second edition. New York: Springer Science + Business Media, LLC, 1982.
- NIGOGHOSSIAN, Karina. **Membranas de celulose bacteriana contendo nanopartículas de $YVO_4:Yb^{3+}:Er^{3+}/Ho^{3+}$ para aplicações envolvendo conversão ascendente de Energia**. 132f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.
- NOVAIS, Amrêa de Lima Ferreira. **Vidros de chumbo – fosfato $Pb_3(PO_4)_2$ com altas dopagens de neodímio**. 173 f. Tese (Doutorado) – Instituto de física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2015.
- NUNES , Édison Pecoraro; OLIVEIRA , Luiz Antonio; SAMPAIO , Jurací A.; GAMA, Sérgio; BAESSO , Mauro L. Estudo Espectroscópico De Vidros A Base De Aluminato De Cálcio Contendo Nd^{3+} . **Química nova**. São Paulo, p. 161-166, novembro 1999.
- NUÑEZ, Patricia Ysabel Poma. **Preparação e caracterização termo-óptica do vidro Aluminossilicato de Cálcio dopado com Tm^{2O3}** . 80 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

- PAYNE, S. A. et al. Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and Ho^{3+} . **Journal Quantum Electronics**. 1992.
- PAYNE, S. A. et al. Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er, Tm and Ho. **Journal Quantum Electronics**, 1992.
- PETIT, L.; CARLIE, N.; ADAMIETZ, F. Correlation between physical, optical and structural properties of sulfide glasses in the system Ge-Sb-S. **Elsevier**. P. 64-70, 2006.
- PETROV, V.; GRIEBNER, U.; EHRT, D.; SEEBER, W. Femtosecond self mode locking of Yb: fluoride phosphate glass laser. **Optics Letters**. Vol 22, p. 408-410, 1997.
- POINDEXTER, E. H. et al. Electronic traps and P_b centers at the Si/SiO₂ interface: Band-gap energy distribution. **Journal of Applied Physics**. American, p. 2844, 1984.
- PONTANO, C.G.; SINGH, A. K.; ZHANG, H. Silicone oxycarbide glasses. **Journal of sol-gel science and technology**. Vol 14, p. 7-25, 1999.
- POULAIN, Marcel. Halide glasses. **Journal of non-crystalline solids**. p. 1-14, 1983.
- POWELL, Richard Conger. **Physics of solid state laser materials**. New York: Springer, 1998.
- RAO, K. J. **Structural chemistry of glasses**. Elsevier, 2002.
- REDDY, Amarnath et al. Optical properties of Dy^{3+} doped sodium-aluminium-phosphate glasses. **Springer**, 2011.
- RIGHINI, G. C. et al. Active optical waveguides based on Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. Italy, p. 223-229, 2001.
- ROHLING, Jurandir Hillmann. **Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio**. 164 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.
- SAITO, K.; IKUSHIMA, A. J. Absorption edge in silica glass. **Physical Review B**, 2000.
- SAITO, K.; IKUSHIMA, A. J. Absorption edge in silica glass. **Physical Review B**. p.8584-8587, 2000.
- SANTOS, Betson Fernando Delgado. **Construção e caracterização de uma laser de femtossegundos em fibra dopada com érbio**. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 2012.
- SANTOS, Allyson Jorge. **Sensor óptico de temperatura baseado no processo de conversão ascendente de energia em vidros fluorofosfato dopados com Er^{3+}** . Dissertação (Mestrado) – Instituto de ciências e engenharia de matérias, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

- SANTOS, Clenilton Costa. **Propriedades ópticas dos vidros $Er^{3+}:\text{PbPO}_4$** . 100 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Física, Universidade do Ceará, Fortaleza, 2010.
- SCHMID, A. P. Evidence for the small polaron as the charge carrier in glasses containing transition metal oxides. **AIP**. Melville-NY, 2003.
- SEBASTIAN, S.; KHADAR, M. A. Optical properties of $60\text{B}_2\text{O}_3-(40-x)\text{PbO}-x\text{MCl}_2$ and $50\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{PbO}-x\text{MCl}_2$ ($M=\text{Pb},\text{Cd}$) glasses. **Bull. Mater Sci.**, 2004.
- SENE, F. F.; MARTINELLI, J. R.; GOME L. Optical and structural characterization of rare earth doped niobium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. Brazil, p. 63-71, 2004.
- SENE, Frank Ferrer. **Síntese e caracterização de vidros niobofosfato de bário e potássio para aplicações como matriz hospedeira de íons de terras raras**. 112 f. Tese (Doutorado em ciências na área de tecnologia nuclear – materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- SEO, J. Hyo. $1.55\ \mu\text{m}$ emission and upconversion properties of Er^{3+} -doped oxyfluorotellurite glasses. **Chemical Physics Letters**. India, p. 162-166, July 2007.
- SESHADRI, M. et al. Spectroscopic and laser properties of Sm^{3+} doped different phosphate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**. India, p. 263-270, 2009.
- SHELBY, James E. **Introduction to glass science and technology**. 2. ed. New York: Royal Society of Chemistry, 2005.
- SILVER, Brain L. Irreducible tensor methods: **An introduction for chemists**. New York: Academic Press, 1976.
- SIMPSON, D. A. et al. Visible and near infra-red up-conversion in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co doped silica fibers under 980 nm Excitation. **Optical Society of America**. Australia, p. 1 -19, 2008.
- SORBELLO, G. et al. Active waveguide devices by Ag-Na ion exchange on erbium-ytterbiu, doped phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. Italy, p. 256-261, 2003.
- SOUSA, Nuccia Carla Arruda. **Propriedades ópticas e estruturais dos vidros boratos puros e dopados com Nd_2O_3** . 148 f. Tese (Doutorado) – Instituto de física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.
- SOUZA, N. C. A. et al. Structural and optical properties of $60\text{B}_2\text{O}_3-(20-x)\text{Na}_2\text{O}-10\text{PbO}-10\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{TiO}_2:y\text{Nd}_2\text{O}_3$ glasses. **Optical Materials**. 2013.
- SQUIRES, L. Gordon. **Practical physics**. 4.ed. UK: Cambridge, 2001.
- STEVENS, Brian. **Atomic structure and valency**. London: Chapman and Hall, 1970.

TALHAVINI, M.; ATVARIS, T. D. Z. Aquisição de tempos de vida de fosforescência com resolução de fase e sua aplicação ao estudo de relaxações em polímeros. **Química nova**. Campinas, p. 332-336, agosto 1997.

TARELHO, Luiz Vicente Gomes. **Caracterização espectroscópica e dinâmica temporal dos processos de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} - Ho^{3+} e Yb^{3+} - Tm^{3+} em cristais de $LiYF_4$ e $LiLuF_4$** . 128 f. Tese (Doutorado em ciências na área de tecnologia nuclear-aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São -Paulo, 2001.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP. **Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes**. Campinas: LQES, 2014.

VALEUR, Bernard; Berberan-Santos, Mário N. **Molecular Fluorescence**. 1. ed. Germany: Wiley-VCH, 2001.

VERMELHO, Marcos Vinícius Dias. **A study on the feasibility of a silica-on-silicon blue upconversion laser fabricated by flame hydrolysis deposition**. 218 f. Thesis (Doctor of philosophy from the faculty of engineering) – University of Glasgow, Glasgow, 1999.

WALSH, B. M. Judd-Ofelt, principles and practices. In advances in spectroscopy for lasers and sensing, Springer. 2006.

WALSH, B. M. Judd-Ofelt, principles and practices. In advances in spectroscopy for lasers and sensing. **Springer**, 2006.

YOSHIYUKI, A.; MASAYUKI, Y. **Glasses for photonics**. Cambridge University Press. 2000

YOUSELF, E.; MOSTAFA, E.; EL-ADAWY, A. Optical and electrical properties of borate glasses in the system: $B_2O_3/Na_2O/TiO_2$. **Journal of Applied Science**. 2006.

YOUSELF, E.; MOSTAFA, E.; EL-ADAWY, A. Optical and electrical properties of borate glasses in the system: $B_2O_3/Na_2O/TiO_2$. **Journals of applied sciences**, 2006.

YU, Xiao et al. Comparison of optical parameters and luminescence between Er/Yb codoped phosphate glass ceramics and precursor glasses. **Journal of Applied Physics**. China, 2008.

ZHU, Chaofeng et al. Rare earth ions doped full-color luminescence glasses for white LED. **Journal of Luminescence**. China, p. 707-710, 2007.

ZONETTI, Luiz Fernando da Costa. **Espectroscopia óptica de vidros dopados com Er^{3+} e Yb^{3+}** . 137 f. Dissertação (Mestrado em Ciências “Física aplicada”) – Departamento de Física e Informática, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

ANEXO

Densidade

Para obtermos a densidade de nossas amostras, utilizamos o método de Arquimedes. A partir deste método sabemos que um fluido em equilíbrio tem ação sobre um monólito (corpo sólido) nele imerso (parcial ou totalmente) com uma determinada força que possui orientação para cima, chamada empuxo, que pode ser considerada aplicada no centro de gravidade do determinado fluido deslocado, que tem intensidade igual a do peso do volume deslocado de fluido (LIMA, 2014).

$$E = P_f = m_f g \quad (1)$$

Podemos encontrar a densidade desse monólito fazendo uma pequena relação entre a massa do monólito e a massa de um volume igual de um líquido. A densidade relativa é um aspecto de cada monólito e depende de dois fatores, os elementos químicos (composição química) e a forma como estão arrançados os elementos dentro da estrutura (LQES, 2014).

O conceito de densidade é:

$$d = m/V \quad (2)$$

Fazendo uma relação da equação (1) com a (2):

$$E = d_f V_f g \quad (3)$$

Isso, para o fluido.

Para o monólito, temos que o peso é dado por:

$$p_m = d_m V_m g \quad (4)$$

Se o monólito estiver totalmente imerso no fluido, sabendo que o monólito é mais denso, o volume do fluido isolado V_f é igual ao volume do monólito V_m :

$$V_m = V_f = V \quad (5)$$

Usando a equação (5) em (3) e (4), temos:

$$E = d_f V g \quad e \quad p_m = d_m V g$$

Isolando $V\vec{g}$ em uma das equações acima e substituindo na outra, obtemos:

$$E d_m = p_m d_f \quad (6)$$

Como $d_f < d_m$, temos que, $p_m > E$. Por consequência, o monólito está sujeito a uma força resultante vertical com sentido de cima para baixo denominada de “peso aparente” (p_{ap}), que tem por intensidade:

$$p_{ap} = p_m - E \quad (7)$$

Fazendo (7) em (6), temos:

$$(p_m - p_{ap}) d_m = p_m d_f$$

$$d_m = \left(\frac{p_m}{p_m - p_{ap}} \right) d_f \quad (8)$$

Sendo,

$$p_m = m_m g \quad (9)$$

$$p_{ap} = m_{ap} g \quad (10)$$

Substituindo (9) e (10) em (8), temos:

$$d_m = \left(\frac{m_m g}{m_m g - m_{ap} g} \right) d_f$$

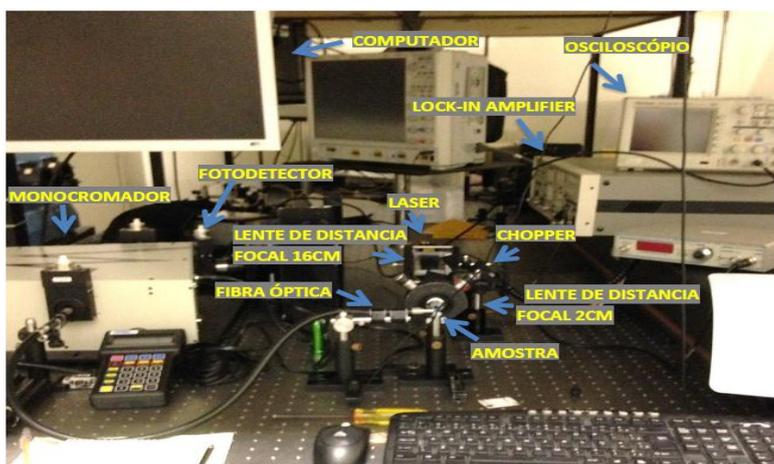
$$d_m = \left(\frac{m_m}{m_m - m_{ap}} \right) d_f \quad (11)$$

A equação (11) permite avaliar a densidade do monólito não poroso. Tal equação foi usada na determinação da densidade de nossas amostras, sendo que para tanto, necessitamos ter a massa das amostras, a massa aparente, e a densidade do fluido utilizado (LQES, 2014).

Aparatos para o tempo de vida

O tempo de vida estabelece a janela temporal, onde certos processos de estado excitado podem alterar a emissão e serem detectados, dessa forma foram feitas medidas de fluorescência resolvida no tempo, com aparatos arranjados de três maneiras, o primeiro foi utilizado um laser modelo CrystaLaser 980 nm, um Chopper modelo SR540 onde a frequência foi adaptada melhor a cada medida, um monocromador da Newport, um fotodetector modelo PDA 10D, um lock-in modelo SR830, um osciloscópio modelo TDS 2024B e através de um software OpenChoice coletamos as curvas do tempo de vida para cada amostra, abaixo temos o aparato experimental para tais medidas.

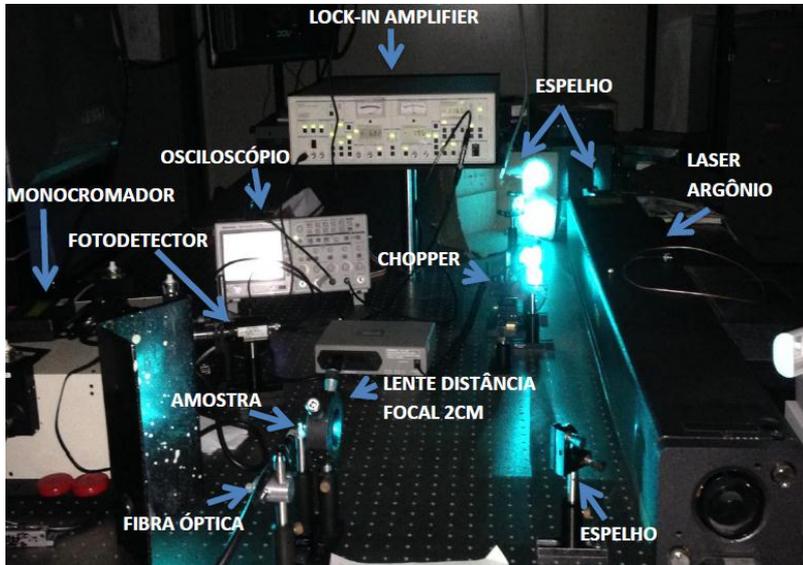
Figura 3.6: Aparato experimental do tempo de vida.



Fonte: Autora desta dissertação, 2016.

O segundo aparato esta na figura abaixo e foi semelhante ao primeiro, a diferença é que usamos o laser de Argônio modelo Innova 90C, no modo mult-line.

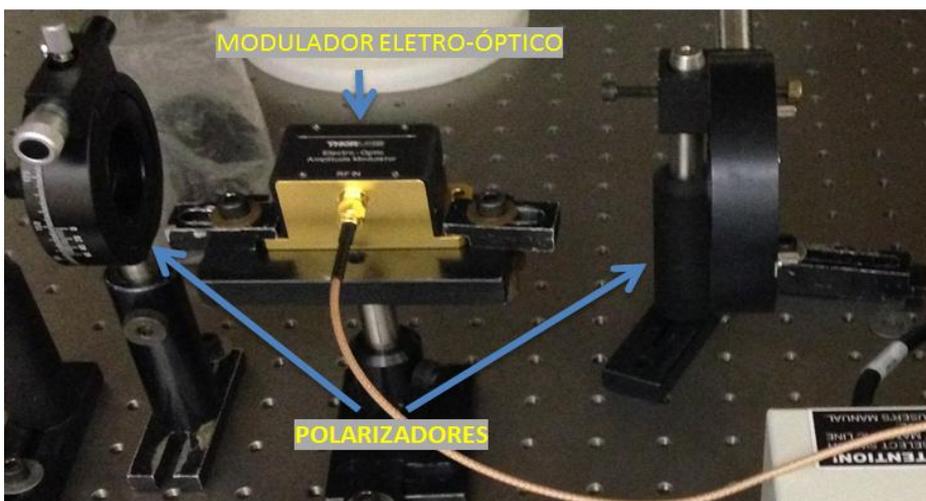
Figura 3.7: Aparato experimental para o tempo de vida com laser argônio.



Fonte: Autora desta dissertação, 2016.

No terceiro aparato, usamos o laser de argônio no modo multi-line, dois polarizadores da Thorlabs, um modulador eletro-óptico também da Thorlabs modelo EO-AM-NR-C4(400 a 600nm), um amplificador eletro-óptico, um gerador de função modelo MFG-4201, conforme nos aparatos anteriores.

Figura 3.8: Modulador eletro-óptico entre polarizadores.



Fonte: Autora desta dissertação, 2016.